

# TEM-Untersuchungen an Silicidschichten

Diplomarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades  
Diplom-Physiker

Andreas Schubert  
geb. am 25.07.1981

Technische Universität Chemnitz

Institut für Physik

Professur für Oberflächen- und Grenzflächenphysik

Betreuer: Priv. Doz. Dr. rer. nat. habil. G. Beddies

Eingereicht am: 11.10.2005

# Inhaltsverzeichnis

<b>Abkürzungen und Formelzeichen</b>	<b>3</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>4</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1 Nickelsilicide . . . . .	5
2.1.1 Phasenbildung . . . . .	5
2.1.2 Physikalische Eigenschaften . . . . .	6
2.1.3 Schichtwachstum . . . . .	7
2.2 Ternäre Verbindungen Ni-Si-Ga(Al) . . . . .	8
2.2.1 Struktur im Volumenmaterial . . . . .	8
2.2.2 Elektrischer Widerstand . . . . .	9
2.3 Untersuchungen an dünnen Ni-Si-Al-Schichten . . . . .	10
<b>3 Verwendete Untersuchungsmethoden</b>	<b>11</b>
3.1 Einführung . . . . .	11
3.2 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie . . . . .	11
3.3 Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops . . . . .	11
3.3.1 Strahlerzeugung und Strahlengang . . . . .	11
3.4 Kontrast . . . . .	13
3.4.1 Amplitudenkontrast . . . . .	13
3.4.2 Phasenkontrast . . . . .	14
3.5 Beugung . . . . .	14
3.5.1 Grundlagen . . . . .	14
3.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie . . . . .	16
3.7 Probenpräparation . . . . .	17
3.7.1 Querschnittsproben . . . . .	17
3.7.2 Laterale Proben . . . . .	19
3.8 Nachweis der NiSi <sub>2</sub> -Phase durch Elektronenbeugung . . . . .	20
3.8.1 A-Typ Orientierung . . . . .	20
3.8.2 B-Typ Orientierung . . . . .	21
3.8.3 Experimentelle Beugungsbilder . . . . .	22
3.9 RBS . . . . .	24
<b>4 Probenherstellung</b>	<b>25</b>
4.1 Schichtabscheidung . . . . .	25
4.2 Probenpräparation . . . . .	26
<b>5 Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von z=0,17</b>	<b>27</b>
5.1 Schichtmorphologie . . . . .	27
5.2 Phasenanalyse . . . . .	29

5.2.1	Temperung bei 450 °C oder 500 °C . . . . .	29
5.2.2	Temperung bei 750 °C und 900 °C . . . . .	33
5.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,17$ . .	36
<b>6</b>	<b>Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von <math>z=0,28</math></b>	<b>37</b>
6.1	Schichtmorphologie . . . . .	37
6.2	Phasenanalyse . . . . .	39
6.2.1	Temperung bei 450 °C . . . . .	39
6.2.2	Temperung bei 600 °C . . . . .	44
6.2.3	Temperung bei 750 °C . . . . .	44
6.2.4	Temperung bei 850 °C . . . . .	45
6.3	Zusammenfassung der Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,28$ . .	46
<b>7</b>	<b>Vergleich von Ni-Si-Ga- mit Ni-Si-Al-Schichten</b>	<b>47</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>49</b>
<b>A</b>	<b>Kristallographie</b>	<b>50</b>
A.1	Einführung . . . . .	50
A.2	Orthorhombisches Kristallsystem . . . . .	50
	<b>Literatur</b>	<b>51</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>53</b>
	<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>54</b>

## Abkürzungen und Formelzeichen

**EELS** Elektronenenergieverlustspektroskopie

**FEG** Feldemissionskatode

**GIF** Gatan Imaging Filter

**HL** Halbleiter

**MBE** Molekularstrahlepitaxie

**RBS** Rutherford backscattering

**RT** Raumtemperatur

**RTA** Rapid Thermal Annealing

**S-FEG** Schottky-Feldemissionskatode

**TEM** Transmissionselektronenmikroskop(ie)

**UHV** Ultrahochvakuum

$a, b, c$  Gitterkonstanten

$d$  Netzebenenabstand

$h, k, l$  Miller'sche Indizes

$x$  atomares Verhältnis Ga(Al) zu Ni in der getemperten Schicht

$z$  atomares Verhältnis Ga(Al) zu Ni vor der Temperung

$Ni - Si - Ga(Al)$  Schicht in der Ni, Si und Ga (bzw. Al) enthalten ist, unabhängig von den Anteilen der einzelnen Elemente und den vorliegenden Phasen

# 1 Einleitung

Ein Großteil der Elemente des Periodensystems reagiert mit Silicium und bildet stabile Verbindungen. Die Verbindungen der Metalle mit Silicium werden als Silicide bezeichnet. Das Interesse an den Siliciden besteht wegen deren großen thermischen und chemischen Beständigkeit sowie deren besonderen elektrischen Eigenschaften. Es sind sowohl Silicide mit halbleitendem als auch mit metallischem Charakter bekannt. Metallische Silicide werden vor allem in elektronischen Bauelementen der Mikroelektronik eingesetzt. Die meisten dieser Bauelemente werden in einer 2D-ebenen Technologie realisiert. 1985 wurde von Hensel ein Transistor mit einer Si/CoSi<sub>2</sub>/Si Heterostruktur vorgestellt. Bisher ist diese Art von Bauelement nicht in 3D-Integration realisiert worden, da die Kristallqualität der höheren Multilagen schnell abnimmt [1]. Ein Hauptproblem stellt die Gitterfehlانpassung zwischen Si und dem metallischem Kontaktmaterial dar.

Eine geringe Gitterfehlانpassung gegenüber Si hat NiSi<sub>2</sub> mit -0,46 % bei RT, wobei auch die Kristallstrukturen sehr ähnlich sind. Allerdings bilden sich beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si bevorzugt Grenzflächen entlang der Si{111}-Ebenen [2], was die Herstellung glatter NiSi<sub>2</sub>-Schichten auf Si(001) erschwert.

Die Gitterfehlانpassung von NiSi<sub>2</sub> gegenüber Si läßt sich verringern, indem Si durch Al oder Ga substituiert wird [3]. Im Volumenmaterial bildeten sich ternäre Verbindungen der Form NiSi<sub>2-x</sub>Al<sub>x</sub> bzw. NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>. Mit zunehmenden Al- bzw. Ga-Anteil vergrößerte sich die Gitterkonstante. Bei einem Al-Anteil von  $x = 0,26$  bzw. einem Ga-Anteil von  $x = 0,17$  wurde bei RT genau die Gitterkonstante von Si erreicht. In diesem Artikel wurden allerdings nur Ergebnisse von Untersuchungen am Volumenmaterial beschrieben. Da sich aus Ergebnissen am Volumenmaterial nur bedingt Aussagen über das Verhalten in dünnen Schichten machen lassen, wurde der Einfluß von Al auf die Bildung dünner Nickelsilicidschichten untersucht [4], [5]. Ein Ergebnis dieser Arbeiten ist, dass sich durch gleichzeitige Abscheidung von Ni und Al glattere Grenzflächen realisieren lassen. Insbesondere bei einem Al-Anteil von 20 % gegenüber dem Ni-Anteil bildeten sich kaum Facetten entlang der Si{111}-Ebenen. Außerdem kam es zum Absinken der Bildungstemperatur der NiSi<sub>2</sub>-Phase von 700 °C ohne Al, auf 500 °C bei einem Al-Anteil von 20 %.

Um den Einfluß von Gallium auf die Schichtbildung dünner Nickelsilicidschichten herauszufinden, wurden Ni und Ga gleichzeitig auf Si(001) abgeschieden. Anschließend wurden diese Proben bei unterschiedlichen Temperaturen für 30 s getempert. Zwei ausgewählte Probenserien, mit einem unterschiedlich hohen Anteil an Ga, wurden mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie untersucht, zusätzlich erfolgte ein Vergleich mit Ergebnissen aus RBS-Messungen und Röntgenuntersuchungen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Nickelsilicide

#### 2.1.1 Phasenbildung

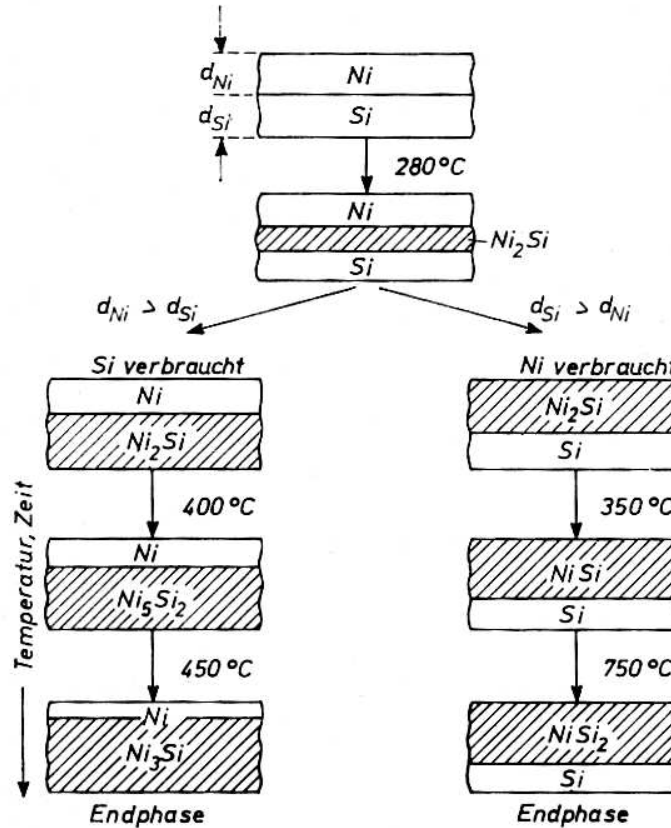


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Phasenbildung im System Ni-Si [6]

Zwischen einer Nickelschicht und einer Siliciumschicht bilden sich beim Tempern Nickelsilicide. Für Schichtdicken im Bereich einiger hundert Nanometer ist diese Phasenbildung bereits seit längerem bekannt (Abb. 2.1) [6]. Ab einer Temperatur von  $280^\circ\text{C}$  kommt es zur Bildung von  $\text{Ni}_2\text{Si}$ . Anschließend lassen sich zwei Grenzfälle unterscheiden. Zum einen der für diese Arbeit wichtigere Fall des Siliciumüberschusses und zum anderen der Fall des Nickelüberschusses. Im Falle von Siliciumüberschuss bildet sich solange  $\text{Ni}_2\text{Si}$  bis alles vorhandene Nickel aufgebraucht ist. Bei einer Temperatur von  $350^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{NiSi}$  und bei  $750^\circ\text{C}$   $\text{NiSi}_2$ . Im Falle von Nickelüberschuss bildet sich solange  $\text{Ni}_2\text{Si}$  bis alles vorhandene Silicium aufgebraucht ist. Bei einer Temperatur von  $400^\circ\text{C}$  bildet sich  $\text{Ni}_5\text{Si}_2$  und bei  $450^\circ\text{C}$  bildet sich als Endphase  $\text{Ni}_3\text{Si}$ .

In sehr dünnen Schichten oder bei kurzen Temperzeiten kann sich die Phasenbildung gegenüber Abb. 2.1 jedoch deutlich unterscheiden. Es kann zum Ausbleiben

der Bildung einzelner Nickelsilicidphasen und/oder zum Verschieben ihrer Bildungstemperaturen kommen. Bei der Abscheidung einer dünnen Schicht Nickel (12 nm) wurde z.B. die Bildung von NiSi<sub>2</sub> bereits im Temperaturbereich von (300...400) °C beobachtet [7]. Als Anhaltspunkt, welche Phasen zu erwarten sind, kann die Abb. 2.1 dennoch dienen.

### 2.1.2 Physikalische Eigenschaften

Ein potentieller Kandidat für die 3D-Integration von Bauelementen könnte NiSi<sub>2</sub> sein. Die Strukturen von NiSi<sub>2</sub> und Si sind sehr ähnlich (Abb. 2.2), außerdem ist die Gitterfehlانpassung  $\Delta a$  von NiSi<sub>2</sub> gegenüber Si gering.

$$\Delta a = \frac{a_{Schicht} - a_{Substrat}}{a_{Substrat}} \quad (2.1)$$

Einige Eigenschaften von Si, NiSi und NiSi<sub>2</sub> sind in der Tabelle 2.1 zusammengefasst.

	Si	NiSi	NiSi <sub>2</sub>
Kristallsystem [8]	kubisch (Diamant)	ortho- rhombisch (MnP)	kubisch (CaF <sub>2</sub> )
Gitterkonstanten bei RT /nm [8]	$a = 0,5431$	$a = 0,518$ $b = 0,334$ $c = 0,562$	$a = 0,5406$
Gitterfehlانpassung zu Si bei RT /%	-	$\Delta a = -4,6$ $\Delta b = -38,5$ $\Delta c = +3,5$	$\Delta a = -0,46$
spezifischer Ausdehnungs- koeffizient $\alpha$ /10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	2,3 [6]	-	16 [9]
Dichte $\rho$ /g · cm <sup>-3</sup> bei RT [6]	2,33	5,86	4,84
elektrische Eigenschaften $\rho$ /μΩcm bei RT [10]	HL	Metall 10,5	Metall 34

Tabelle 2.1: Eigenschaften von Silicium, NiSi und NiSi<sub>2</sub>

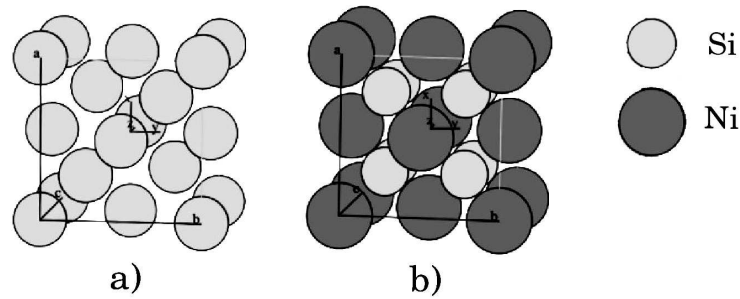


Abbildung 2.2: a) Si (Diamantstruktur); b) NiSi<sub>2</sub> (CaF<sub>2</sub>-Struktur)

### 2.1.3 Schichtwachstum

Epitaktisches Wachstum liegt vor, wenn 2 Materialien unter Einhaltung einer bestimmten Orientierungsbeziehung aufeinander aufwachsen. Es wird zwischen Homoepitaxie bei chemisch gleichartigen und Heteroepitaxie bei chemisch verschiedenartigen Stoffen unterschieden [11]. Bei der Heteroepitaxie kann eine ähnliche Gitterstruktur und eine geringe Gitterfehlانpassung  $\Delta a$  ein epitaktisches Wachstum begünstigen. Falls sich die Gitterkonstanten des Schichtmaterials parallel zur Grenzfläche an die Gitterkonstanten des Substratmaterials anpassen, liegt pseudomorphes Wachstum vor. Das Schichtmaterial steht in diesem Fall unter Spannungen. Außer der Struktur und der Gitterfehlانpassung spielen jedoch auch die chemischen Eigenschaften und Bindungen zwischen den Elementen eine sehr wichtige Rolle. Beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si sind zumindest die geometrischen Voraussetzungen für ein epitaktisches Wachstum günstig, da sowohl die Gitterstrukturen sehr ähnlich sind, als auch die Gitterfehlانpassung mit  $\Delta a = -0,46 \%$  bei RT gering ist.

Beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si wurden hauptsächlich zwei verschiedene Orientierungen beobachtet. Außer dem Fall, dass NiSi<sub>2</sub> mit gleicher Orientierung wie das Substratmaterial wächst (A-Typ), wurde noch eine weitere Orientierung gefunden. Sie wurde zunächst beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si(111) beobachtet und entspricht der 180°-Rotation des A-Typ um die (111)-Ebenennormale des Substrates. Diese Orientierung wird als B-Typ bezeichnet [2]. Die B-Typ-Orientierung tritt jedoch auch beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si(001) auf. Es existieren vier unterschiedliche {111}-Ebenen an denen beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si(001) der B-Typ entstehen kann.

Experimentelle Ergebnisse belegen, dass es schwierig ist beim Wachstum von NiSi<sub>2</sub> auf Si(001) geschlossene Schichten herzustellen, da NiSi<sub>2</sub> bevorzugt Grenzflächen entlang der {111}-Ebenen des Siliciums bildet. NiSi<sub>2</sub>-Schichten mit einer Dicke von unter 100 nm, die durch Abscheidung von Ni auf Si(001) hergestellt wurden, sind nicht geschlossen [2]. Es wurden daher Abscheideverfahren entwickelt um auch auf Si(001) dünne geschlossene NiSi<sub>2</sub>-Schichten herstellen zu können. Eine Möglichkeit stellt das sogenannte Template-Verfahren dar [2]. Dabei werden (1 - 3) nm Nickel bei Raumtemperatur auf Si(001) abgeschieden. Nach der Temperung bei 500 °C bildet sich eine geschlossene epitaktische NiSi<sub>2</sub>-Schicht, die als Template bezeichnet wird. Werden weniger als 1 nm oder mehr als 4 nm Nickel abgeschieden, dann sind die nach der



Temperung entstehenden  $\text{NiSi}_2$ -Templates nicht geschlossen. Jedoch weisen auch die geschlossenen Templates, die nur durch Abscheidung von Ni auf Si(001) hergestellt wurden, immer noch einige Facetten auf, die durch  $\text{Si}\{111\}$ -Ebenen begrenzt werden. Eine deutliche Reduzierung der Anzahl dieser Facetten kann erreicht werden, indem die eben beschriebene Methode angewendet wird, jedoch mit dem Unterschied, dass Ni und Si gleichzeitig im Verhältnis 1:2 abgeschieden werden (Koabscheidung) [12]. Die  $\text{NiSi}_2$ -Templates können zur Herstellung dickerer  $\text{NiSi}_2$ -Schichten genutzt werden, indem auf das Template weiteres Ni und Si gleichzeitig im Verhältnis 1:2 bei RT abgeschieden werden und anschließend bei 500 °C getempert wird. Ein Nachteil dieser Template-Verfahren ist jedoch der relativ hohe Aufwand.

## 2.2 Ternäre Verbindungen Ni-Si-Ga(Al)

### 2.2.1 Struktur im Volumenmaterial

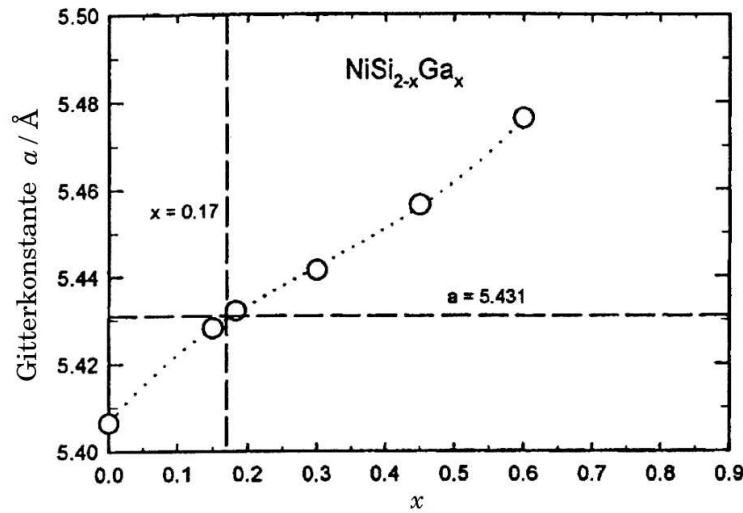


Abbildung 2.3: Gitterkonstante von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  in Abhängigkeit vom Ga-Anteil  $x$  [3]

Der Einfluß des Einbaus von Aluminium und Gallium in  $\text{NiSi}_2$  wird für das Volumenmaterial von Richter beschrieben [3]. Es bildeten sich die ternären Verbindungen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bzw.  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$ . Die Phasen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  und Si sind bis zu einem Ga-Anteil von  $x = 0,3$  bei 650 °C im thermodynamischen Gleichgewicht. Die Phasen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$  und Si sind bis zu einem Al-Anteil von  $x = 0,77$  bei 550 °C im thermodynamischen Gleichgewicht [13]. Bis zu diesem eben genannten Ga bzw. Al-Anteil wurden keine weiteren stabilen Phasen gefunden. Si kann durch Ga oder Al substituiert werden. Auch beim Schichtwachstum auf Si sollten die Phasen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bzw.  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$  stabil sein.

Weiterhin kommt es mit zunehmenden Aluminium- bzw. Galliumanteil in der ternären Verbindung zu einer Vergrößerung der Gitterkonstanten. In Abb. 2.3 ist die Gitterkonstante der Verbindung  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  in Abhängigkeit vom Galliumanteil  $x$

dargestellt. Bei einem Ga-Anteil von  $x = 0,17$ , d.h. für  $\text{NiSi}_{1,83}\text{Ga}_{0,17}$  wird bei Raumtemperatur eine vollständige Gitteranpassung gegenüber Si erreicht. Für die ternäre Verbindung mit Al ist dies bei einem Al-Anteil von  $x = 0,26$  ( $\text{NiSi}_{1,74}\text{Al}_{0,26}$ ) der Fall.

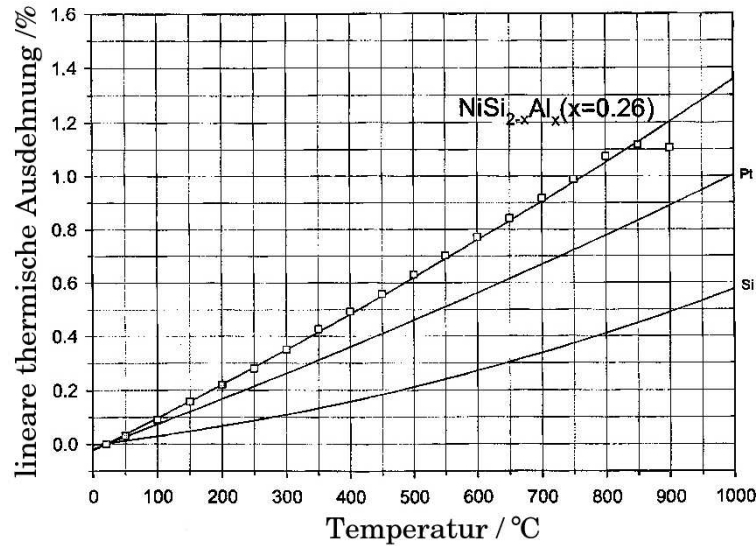


Abbildung 2.4: Lineare thermische Ausdehnung von  $\text{NiSi}_{1,74}\text{Al}_{0,26}$ , Pt und Si in Abhängigkeit von der Temperatur [14]

In Abb. 2.4 ist die lineare thermische Ausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur für  $\text{NiSi}_{1,74}\text{Al}_{0,26}$ , Pt und Si dargestellt. Mit zunehmender Temperatur kommt es im Falle von  $\text{NiSi}_{1,74}\text{Al}_{0,26}$  zu einer stärkeren Ausdehnung des Kristallgitters als für Si. Da auch  $\text{NiSi}_2$  einen deutlich größeren spezifischen Ausdehnungskoeffizienten als Si hat (Tabelle 2.1), ist anzunehmen, dass dies auch bei der ternären Verbindung  $\text{NiSi}_{1,83}\text{Ga}_{0,17}$  nicht wesentlich anders sein wird. Während bei  $\text{NiSi}_2$  gegenüber Si die Gitterfehlانpassung mit zunehmender Temperatur bis 400 °C geringer wird [15], wird für  $\text{NiSi}_{1,74}\text{Al}_{0,26}$  die Gitterfehlانpassung mit zunehmender Temperatur immer größer (ca. 0,3 % bei 400 °C). Richter [3] weist zwar auf die Möglichkeit hin, dass durch die ternären Verbindungen mit einem Al-Anteil von  $x = 0,26$  bzw. einem Ga-Anteil von  $x = 0,17$  bei RT unverspannte dünne epitaktische Schichten auf Si hergestellt werden könnten, da jedoch die Herstellung der Schichten bei höheren Temperaturen (Bildungstemperatur der ternären Phase ca. 500 °C) erfolgt, können während der Herstellung Spannungen in den Schichten auftreten. Erfolgt bei einer Temperatur von 500 °C der Abbau von Spannungen, indem Versetzungen eingebaut werden, dann treten nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wegen der unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten erneut Spannungen auf.

### 2.2.2 Elektrischer Widerstand

Durch den Einbau von Al bzw. Ga in  $\text{NiSi}_2$  wird der spezifische elektrische Widerstand dieser Verbindung verändert. In Abb. 2.5 ist der spezifische elektrische Widerstand

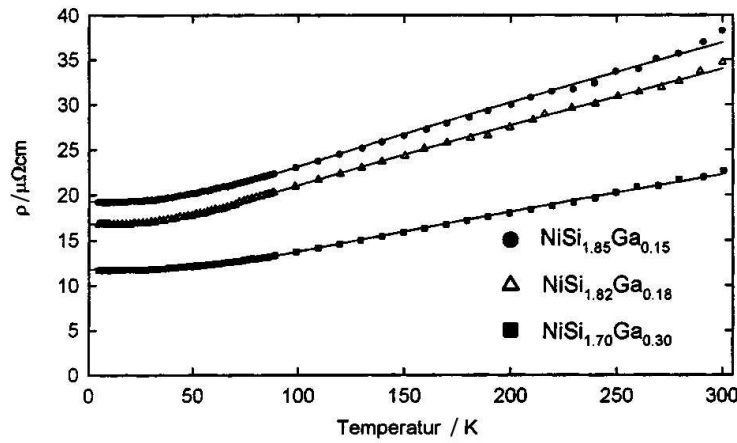


Abbildung 2.5: Spezifischer elektrischer Widerstand von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Ga-Anteile [3]

der ternären Verbindung mit Ga in Abhängigkeit von der Temperatur für unterschiedliche Ga-Anteile dargestellt. Der Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt stets metallisches Verhalten. Der spezifische elektrische Widerstand der ternären Verbindung sinkt mit zunehmendem Ga-Anteil  $x$  (für  $x = 0,3$  ca.  $22 \mu\Omega\text{cm}$  bei RT) gegenüber dem spezifischen elektrischen Widerstand von  $\text{NiSi}_2$  (ca.  $34 \mu\Omega\text{cm}$  bei RT). Die ternären Verbindungen mit Al zeigen ebenfalls metallisches Verhalten, allerdings kommt es hier mit zunehmendem Aluminiumanteil zu einem leichten Anstieg des spezifischen elektrischen Widerstandes [3].

### 2.3 Untersuchungen an dünnen Ni-Si-Al-Schichten

Die im vorhergehenden Abschnitt (Kap. 2.2) dargestellten Ergebnisse wurden von Richter nur durch Untersuchungen an ternären Verbindungen im Volumenmaterial erhalten. Um den Einfluß von Al auf dünne  $\text{NiSi}_2$ -Schichten zu charakterisieren wurden dünne Ni-Si-Al-Schichten durch DC-Magnetronsputtern im Hochvakuum hergestellt [4], [5]. Es fand eine Koabscheidung von Ni und Al im Verhältnis  $1 : z$  statt. Anschließend wurden die Proben bei Temperaturen zwischen  $500^\circ\text{C}$  und  $900^\circ\text{C}$  getempert, die Temperzeit betrug 30 s.

Alle auf diese Art hergestellten  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$ -Schichten waren auch nach der Temperung bei  $900^\circ\text{C}$  noch geschlossen. Wird nur Ni auf Si(001) abgeschieden, dann sind die entstehenden Schichten bereits bei einer Tempertemperatur von  $700^\circ\text{C}$  nicht mehr geschlossen. Bei den  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$ -Schichten konnte keine bevorzugte Bildung von  $\{111\}$ -Grenzflächen auf Si(001) beobachtet werden. Es bildeten sich Grenzflächen entlang der Si(001)-Ebene mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x(001) \parallel \text{Si}(001)$ . An einigen Stellen gab es Stufen verschiedener Höhe. Die geringste Rauigkeit der Grenzfläche zwischen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$  und Si wurde bei einem Al-Anteil von  $z = 0,20$  erreicht. Außerdem kam es zum Absinken der Bildungstemperatur der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$ -Phase von  $700^\circ\text{C}$  bei einem Al-Anteil von  $z = 0$ , auf  $500^\circ\text{C}$  bei einem Al-Anteil von  $z = 0,20$ .

## 3 Verwendete Untersuchungsmethoden

### 3.1 Einführung

Zur Strukturuntersuchung der Silicidschichten stand ein Transmissionselektronenmikroskop (TEM) CM20 der Firma Philips zur Verfügung. Dieses TEM ist mit einer Schottky-Feldemissionskatode (S-FEG) ausgerüstet und arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 200 kV. Außerdem ist an dieses TEM ein abbildendes Elektronenspektrometer (GIF) angeschlossen, welches zur Aufnahme von Elektronenenergieverlustspektren oder energiegefilterten Abbildungen dient. In diesem Kapitel wird in den folgenden Abschnitten auf die wichtigsten Grundlagen der Transmissionselektronenmikroskopie eingegangen. Zu den Grundlagen der TEM gibt es zahlreiche Bücher, Beispiele sind: Bethge & Heydenreich [16], Williams und Carter [17], Reimer [18] und Alexander [19].

### 3.2 Wechselwirkung von Elektronen mit Materie

Treffen Elektronen auf Materie können verschiedene Wechselwirkungen stattfinden, es können sowohl elastische Streuprozesse mit dem Atomkern als auch unelastische Streuprozesse mit Elektronen in den Atomhüllen stattfinden. Die unelastischen Streuprozesse führen zur Erzeugung von charakteristischer Röntgenstrahlung sowie zum Austritt von Sekundärelektronen und Augerelektronen. Die unelastisch gestreuten Elektronen werden bei der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS) detektiert. Im normalen Abbildungs- oder Beugungsmodus tragen vor allem die elastisch an den Atomkernen gestreuten Elektronen zur Abbildung bei, hier machen sich die unelastisch gestreuten Elektronen störend durch einen diffusen Streuuntergrund bemerkbar.

### 3.3 Aufbau eines Transmissionselektronenmikroskops

#### 3.3.1 Strahlerzeugung und Strahlengang

Zur Erzeugung des Elektronenstrahls werden Glühkatoden oder Feldemissionskatoden (FEG) eingesetzt. Eine Glühkatode wird auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, dadurch kommt es zu thermischer Emission von Elektronen. Als Materialien für Glühkatoden eignen sich Wolfram oder Lanthanhexaborid ( $\text{LaB}_6$ ). Die Wirkungsweise einer Feldemissionskatode unterscheidet sich deutlich von einer Glühkatode. Feldemissionskatoden bestehen meist aus Wolfram. Die Spitze einer Feldemissionskatode besitzt einen sehr kleinen Krümmungsradius. Dadurch kommt es beim Anlegen einer elektrischen Spannung zwischen Anode und Katode zu einer sehr hohen elektrischen Feldstärke an der Spitze der Katode. Durch die hohe Feldstärke können Elektronen aufgrund des Tunneleffektes aus dem Metall austreten. Bei einer Schottky-Feldemissionskatode wird die Austrittsarbeit der Elektronen durch eine dünne Schicht Zirkonoxid ( $\text{ZrO}$ ) auf der Spitze verringert, gleichzeitig wird diese Katode auf eine Temperatur von 1800 K geheizt, dadurch können die Elektronen auch ohne Tunnel-

effekt aus der Spitze austreten. Der Vorteil einer S-FEG gegenüber einer Glühkatode ist die stärkere Konzentration der Emission auf eine kleine Fläche. Die Halbwertsbreite der Energieverteilung der Elektronen bei einer S-FEG ist außerdem geringer als bei einer Glühkatode. Gegenüber einer reinen FEG stellt eine S-FEG geringere Anforderungen an das Vakuum.

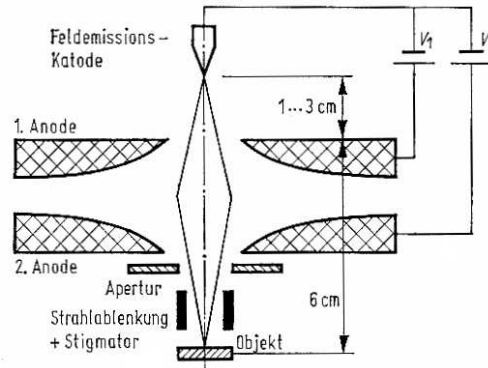


Abbildung 3.1: Strahlerzeugung mit einer Feldemissionskatode [16]

Eine schematische Darstellung des Strahlerzeugungssystems mit Hilfe einer Feldemissionskatode ist in Abb. 3.1 dargestellt. Durch die erste Anode wird an der Spitze der Katode eine hohe elektrische Feldstärke erzeugt, dadurch können Elektronen aus der Katode austreten. Die zweite Anode beschleunigt die Elektronen mit der entsprechenden Beschleunigungsspannung. Anschließend gelangen die Elektronen nach der Aperturblende durch die magnetischen Kondensorlinsen, die die Einstellung des Strahldurchmessers gestatten. Danach gelangen die Elektronen zum Objekt (Probe).

Der weitere Strahlengang ab dem Objekt ist in Abb. 3.2 dargestellt. Durch eine magnetische Objektivlinse entsteht ein Beugungsbild und eine vergrößerte Abbildung des untersuchten Objektes. Die folgenden magnetischen Linsen vergrößern im Abbildungsmodus die einstufig vergrößerte Abbildung weiter. Im Beugungsmodus wird die Brennweite der magnetischen Linsen verändert, dadurch kann das Beugungsbild vergrößert abgebildet werden.

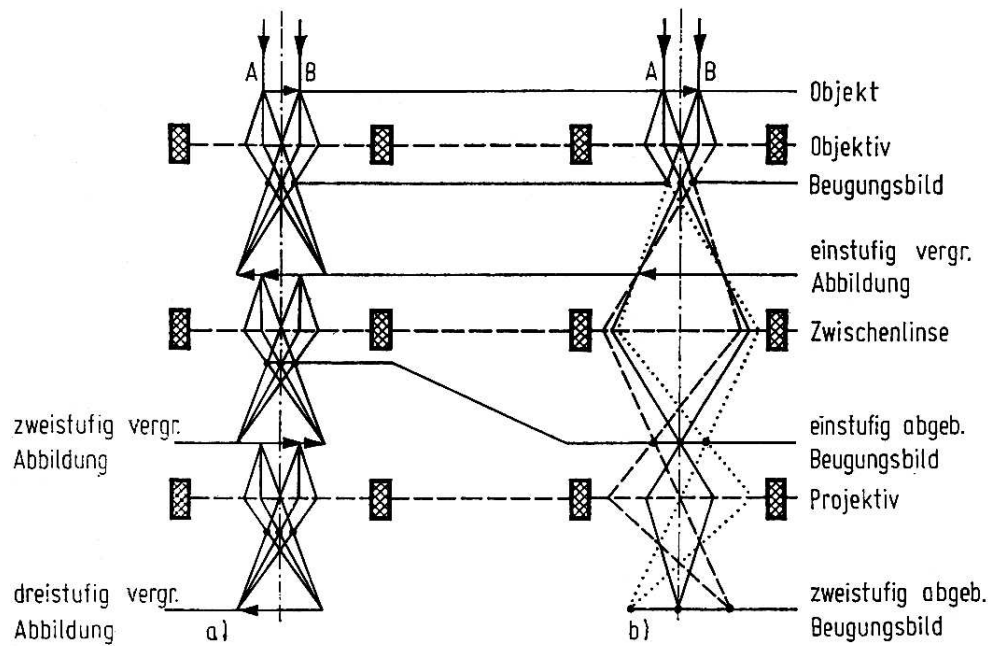


Abbildung 3.2: Strahlengänge in einem dreistufigen TEM für a) Abbildung b) Elektronenbeugung mit Zwischenabbildung [16]

### 3.4 Kontrast

Für die Entstehung von elektronenmikroskopischen Bildern spielt der Kontrast eine bedeutende Rolle. Der Kontrast  $C$  zwischen zwei benachbarten Bildbereichen, mit den Intensitäten  $I_1$  und  $I_2$ , ist durch deren relativen Intensitätsunterschied definiert.

$$C = \frac{(I_1 - I_2)}{I_2} = \frac{\Delta I}{I_2} \quad (3.1)$$

In der Transmissionselektronenmikroskopie gibt es verschiedene Kontrastmechanismen. Es wird unterschieden zwischen zwei Hauptarten der Kontrastentstehung, dem Amplitudenkontrast und dem Phasenkontrast.

#### 3.4.1 Amplitudenkontrast

Amplitudenkontrast liegt vor, wenn Elektronen, die in bestimmte Raumbereiche gestreut sind, durch Blenden im Strahlengang des TEM ausgeblendet werden. In der Regel werden die stärker gestreuten Elektronen ausgeblendet. Dadurch erscheinen Gebiete in denen die Elektronen stärker abgelenkt werden dunkler. Die stärkere Ablenkung der Elektronen kann verschiedene Ursachen haben, in dieser Arbeit spielt hauptsächlich der Beugungskontrast und der Massendickenkontrast eine wichtige Rolle, aus diesem Grund wird auf diese beiden Arten des Amplitudenkontrastes näher eingegangen. Beugungskontrast tritt bei kristallinen Objekten auf, dieser kann ausgenutzt werden, indem mit einer Blende bestimmte Bragg-Reflexe ausgewählt werden und nur diese Reflexe zur Abbildung beitragen (Dunkelfeldabbildung). Oder es

wird nur der Nullreflex zur Abbildung verwendet (Hellfeldabbildung). Der Massendickenkontrast ist abhängig von der Probendichte, der Probendicke und der Kernladungszahl. Eine größere Dichte, Dicke oder Kernladungszahl der Probe führt zu einer stärkeren Streuung der Elektronen. Da die Silicide wegen dieses Kontrastmechanismus dunkler erscheinen als Silicium spielt diese Kontrastart eine wichtige Rolle bei der Unterscheidung zwischen Silicium und Silicidschicht.

### 3.4.2 Phasenkontrast

Die Bildentstehung bei dieser Kontrastart lässt sich erklären durch Interferenzerscheinungen zwischen ungebeugten und gebeugten Elektronenstrahlen.

Grundsätzlich sind an der Abbildung immer sowohl Amplitudenkontrast als auch Phasenkontrast beteiligt. Bei Abbildung mit geringer Vergrößerung überwiegt jedoch der Amplitudenkontrast. Hochauflösungsaufnahmen werden dagegen vom Phasenkontrast dominiert. In dieser Arbeit spielten Hochauflösungsaufnahmen jedoch eine untergeordnete Rolle, aus diesem Grund wird nicht weiter auf diese Kontrastart eingegangen.

## 3.5 Beugung

### 3.5.1 Grundlagen

Bei der Charakterisierung von Proben haben deren Beugungsbilder für die Phasenanalyse eine wichtige Bedeutung. Bei einkristallinen Proben lassen sich durch die Reflexe eines Beugungsbildes die Struktur und die Orientierung bestimmen. Diese Reflexe entstehen durch konstruktive Interferenz der in der Probe gestreuten Elektronen. Es gilt die Bragg-Bedingung:

$$\frac{2 \sin \Theta_B}{\lambda} = \frac{n}{d} = |\vec{k} - \vec{k}_0| \quad (3.2)$$

mit der Elektronenwellenlänge  $\lambda$  und dem Winkel  $\Theta$  zwischen der Einfallrichtung der Elektronen und den Netzebenen mit dem Netzebenenabstand  $d$ . Die Variable  $n$  stellt die Beugungsordnung dar und ist eine ganze Zahl. Der Wellenvektor der einfallenden Elektronen ist  $\vec{k}_0$  und der Wellenvektor der gestreuten Elektronen ist  $\vec{k}$ . Konstruktive Interferenz kann nur stattfinden, wenn die Laue-Bedingung erfüllt ist

$$\vec{k} - \vec{k}_0 = \vec{g}, \quad (3.3)$$

$\vec{g}$  ist ein Gittervektor des sogenannten reziproken Gitters. Im Falle, dass  $n = 1$  ist, gilt:

$$|\vec{g}| = \frac{1}{d}. \quad (3.4)$$

Ein Reflex im Beugungsbild stellt einen Punkt im reziproken Gitter dar. Zu jedem Gittervektor im Realraum

$$\vec{r}_n = n_1 \vec{a} + n_2 \vec{b} + n_3 \vec{c} \quad (3.5)$$

existiert ein Gittervektor im reziproken Raum

$$\vec{r}_m^* = m_1 \vec{a}^* + m_2 \vec{b}^* + m_3 \vec{c}^*. \quad (3.6)$$

Dabei sind  $m, n$  ganze Zahlen, wobei gilt:

$$\vec{a}^* \cdot \vec{b} = \vec{a}^* \cdot \vec{c} = \vec{b}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{c} = \vec{c}^* \cdot \vec{a} = \vec{c}^* \cdot \vec{b} = 0; \quad (3.7)$$

$$\vec{a}^* \cdot \vec{a} = \vec{b}^* \cdot \vec{b} = \vec{c}^* \cdot \vec{c} = 1. \quad (3.8)$$

Der Zusammenhang zwischen dem reziproken Gitter und einem Beugungsbild kann gezeigt werden, durch die Konstruktion der Ewald-Kugel mit dem Radius  $|\vec{k}_0|$  im reziproken Raum, wobei im Falle elastischer Elektronenstreuung gilt:

$$|\vec{k}_0| = |\vec{k}| = \frac{1}{\lambda}. \quad (3.9)$$

Bei der Elektronenbeugung ist die Wellenlänge der einfallenden Elektronen sehr klein gegenüber dem Netzebenenabstand.

$$\lambda \ll d \quad (3.10)$$

Der Radius der Ewald-Kugel (Gl. 3.9) ist folglich groß gegenüber dem Abstand der reziproken Gitterpunkte (Gl. 3.4) und die Umgebung eines reziproken Gitterpunktes kann in guter Näherung als Ebene angenommen werden. Für Punkte des reziproken Gitters, die auf der Ewald-Kugel liegen, wird die Bragg-Bedingung erfüllt. Diese Punkte entsprechen den Reflexen im Beugungsbild.

Zur Bestimmung des Netzebenenabstandes  $d$  wird der Reflexabstand  $R$  eines Beugungsreflexes vom Nullreflex betrachtet. Zwischen dem Reflexabstand  $R$  und der Kameralänge  $L$  besteht folgender Zusammenhang (siehe Abb. 3.3):

$$\frac{R}{L} = \tan 2\Theta \approx 2\Theta. \quad (3.11)$$

Für den Fall, dass nur Beugungsreflexe erster Ordnung ( $n = 1$ ) berücksichtigt werden und für die Näherung kleiner Winkel folgt aus Gleichung 3.2 und 3.11:

$$Rd = \lambda L. \quad (3.12)$$

Mit Hilfe der Gleichung 3.12 ist eine Bestimmung der Netzebenenabstände  $d$  möglich, wobei  $\lambda L = C$  die sogenannte Kamerakonstante darstellt und für ein Beugungsbild konstant ist. Die Kalibrierung dieser Kamerakonstante kann durch Reflexe eines bekannten Materials erfolgen. In dieser Arbeit wurden dazu die Si-Reflexe genutzt. Für ein kubisches Gitter läßt sich der Netzebenenabstand  $d$  bei bekannter Gitterkonstante  $a$  und bekannten Miller'schen Indizes  $h, k, l$  folgendermaßen ausrechnen:

$$d_{\text{kubisch}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.13)$$

Für die Auswertung der Beugungsbilder standen die Programme „Beug“ [20] und „Carine Crystallography 3.1“ [21] zur Verfügung. Das Programm „Beug“ eignet sich



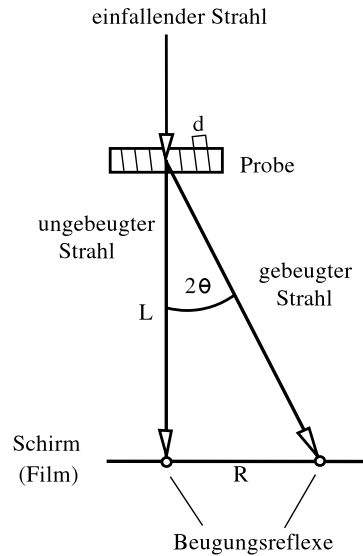


Abbildung 3.3: Zusammenhang zwischen dem Abstand der Beugungsreflexe  $R$  und der Kameralänge  $L$

vor allem für die Simulation von Beugungsringen eines polykristallinen Materials, während „Carine“ die Simulation von Beugungsmustern einkristalliner Proben für unterschiedliche Einstrahlrichtungen gestattet.

Bei Kristallgittern mit einer mehratomigen Basis kann es bei bestimmten  $hkl$ -Werten zur Auslöschung von Beugungsreflexen kommen. Der Strukturfaktor  $F$  dient zur Beschreibung solcher Interferenzerscheinungen, die zwischen den Streuwellen der Atome einer Elementarzelle auftreten. Wird für bestimmte  $hkl$ -Werte der Strukturfaktor  $F = 0$ , dann sind diese Beugungsreflexe verboten.

### 3.6 Elektronenenergieverlustspektroskopie

Beim Durchgang schneller Elektronen durch einen Festkörper finden unelastische Streuprozesse statt, dadurch kommt es zum Energieverlust von Elektronen. Bei diesen unelastischen Streuprozessen handelt es sich um die Anregung von Phononen, Plasmonen und Einzelelektronenanregung. Phononen sind wegen des breiten Nullverlust-peaks nicht zu beobachten. Die Plasmonenenergie (ca. (10...50) eV) unterscheidet sich bei den meisten Elementen nur wenig, dadurch eignet sich dieser Energiebereich nicht besonders gut zur Elementanalyse. Hauptsächlich werden die Anregungen einzelner Elektronen aus inneren Schalen zur Elementanalyse genutzt. Um Elektronen, die einen bestimmten Energieverlust erlitten haben, zu detektieren, kann ein abbildendes Elektronenspektrometer GIF verwendet werden (Abb. 3.4). Der Elektronenstrahl gelangt zunächst durch einen magnetischen 90°-Sektorfeldanalysator. Elektronen mit unterschiedlichen Energien werden dadurch unterschiedlich stark abgelenkt. Zusätzliche Quadrupollinsen verstärken diese Energiedispersion. Anschließend läßt ein Spalt nur einen Teil der Elektronen passieren. Quadrupol- und Sextupollinsen bilden entwe-

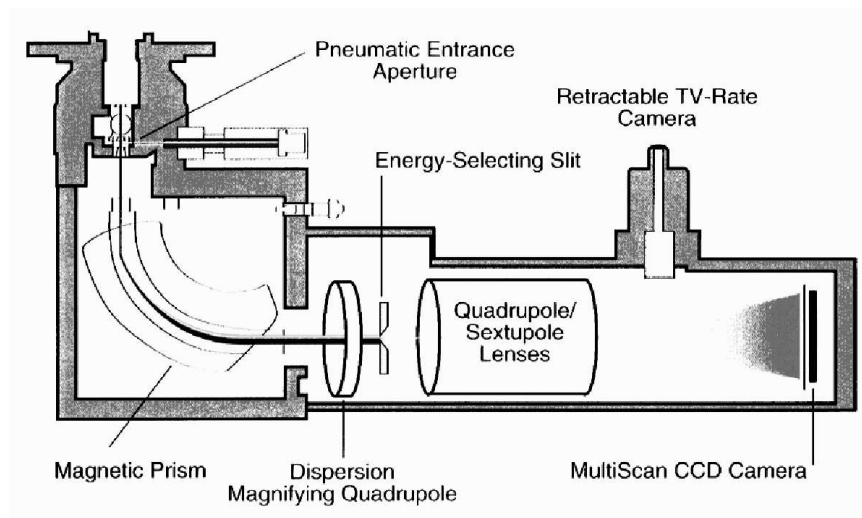


Abbildung 3.4: Aufbau des abbildenden Elektronenspektrometers GIF [22]

der das Spektrum am Spalt auf die CCD-Kamera ab oder erzeugen ein vergrößertes Bild der Probe mit einer bestimmten Elektronenenergie am Spalt. Auf diese Weise lassen sich energiegefilterte Abbildungen bei unterschiedlichen Energien aufnehmen. Zur Elementanalyse wird dies mit einer speziellen sogenannten „3-Fenster-Methode“ ausgenutzt. Dazu werden zwei Bilder bei unterschiedlichen Energien vor der Verlustkante eines Elementes aufgenommen, diese Bilder dienen zur Ermittlung des Untergrundes. Ein drittes Bild wird direkt nach der Verlustkante dieses Elementes aufgenommen. Die nach dem Abzug des Untergrundes von diesem dritten Bild noch vorhandene Intensität stammt von dem Element, an dessen Verlustkante dieses Bild aufgenommen wurde. Zur Aufnahme dieser energiegefilterten Abbildungen und den Berechnungen zum Abzug des Untergrundes stand das Programm „Digital Micrograph“ zur Verfügung.

### 3.7 Probenpräparation

Die Untersuchungsergebnisse in der Transmissionselektronenmikroskopie werden zu einem großen Teil von der Qualität der Probenpräparation bestimmt. Aus diesem Grund werden im folgenden Abschnitt die verwendeten Methoden zur Präparation von Querschnittsproben und lateralen Proben beschrieben.

#### 3.7.1 Querschnittsproben

Die verwendete Präparationsmethode beruht auf der Dreibeinmethode von Anderson [23]. Bereits ausführlich beschrieben ist das verwendete Präparationsverfahren in der Dissertation von Falke [24]. Ein besonderes Merkmal dieser Methode ist der leicht keilförmige Anschliff der Probe, dadurch lassen sich relativ große elektronentransparente Bereiche auf der dünnen Seite des Keils realisieren, bei trotzdem noch aus-

reichender Stabilität der Probe. Ausgangspunkt dieser Probenpräparation sind zwei Probenbruchstücke mit einer Länge von etwa 6 mm und einer Breite von etwa 4 mm. Diese Probenstücke werden mit ihren Schichtseiten zusammengeklebt. Als Kleber wird der Zweikomponentenkleber M-Bond 610 verwendet. Nach dem Zusammenkleben werden die Probenstücke unter Druckeinwirkung zum Aushärten des Klebers ca. 1 Stunde bei 175 °C getempert. Nach dem Aushärtvorgang werden mit einer Diamantdrahtsäge von der Probe Streifen mit einer Breite von ungefähr 0,5 mm abgesägt. Die Sägerichtung wird dafür senkrecht zu einer (110)-Bruchkante des Substrates eingestellt. Auf diese Weise läßt sich bei einer fertig präparierten Querschnittsprobe die Einstrahlrichtung [110]Si realisieren. Ein abgesägtes Probenstück wird mit Crystalwachs auf den Stempel eines Dreibeins geklebt. Die Probe wird dabei entweder mit der Fläche entlang der gesägt wurde oder mit der gegenüberliegenden Fläche aufgeklebt. Der Stempel wird wieder mit dem Dreibein zusammengeschraubt und in Waage gebracht. Die Probe wird mit Diamantschleiffolien der Körnung 30  $\mu\text{m}$  bis 0,5  $\mu\text{m}$  geschliffen. Diese Schleiffolien liegen auf einer ebenen Glasplatte, der Schleifvorgang selbst erfolgt unter fließendem Wasser. Begonnen wird mit der 30  $\mu\text{m}$  Folie, der Schleiffortschritt wird im Lichtmikroskop beobachtet und die Probe solange mit dieser Folie geschliffen, bis diese Probenseite eben ist. Anschließend wird eine Folie mit der nächstfeineren Körnung genommen und die Probe geschliffen bis keine Schleifriefen vom vorhergehenden Schleifvorgang mehr zu sehen sind. Wenn nach dem Schleifen mit der feinsten Folie keine Kratzer mehr auf der Probe zu erkennen sind, kann das Umkleben mit der geschliffenen Seite auf einen zweiten Glasstempel erfolgen. Als Klebstoff wird dafür ein Cyanoacrylatkleber verwendet. Beim Schleifen der zweiten Probenseite wird die Dicke der Probe kontrolliert, dies kann mit einem Lichtmikroskop, bei dem die Schärfe mit einer Mikrometerschraube eingestellt wird, erfolgen. Mit der 30  $\mu\text{m}$  Folie wird bis zu einer Probendicke von etwa 60  $\mu\text{m}$  geschliffen, mit der 15  $\mu\text{m}$  Folie bis etwa 30  $\mu\text{m}$ . Bei einer Probendicke von weniger als 20  $\mu\text{m}$  beginnt Silicium transparent zu werden. Die Färbung ist zuerst dunkelbraun und geht bei geringeren Dicken über in rot und schließlich in orange. Beginnt die Probe transparent zu werden wird mit der 9  $\mu\text{m}$  oder der 6  $\mu\text{m}$  Folie weitergeschliffen und die Mikrometerschrauben am Dreibein werden um einige Skalenteile verstellt, um die Probe leicht keilförmig zu schleifen. Der sich nun einstellende Keilwinkel wird immer wieder im Durchlichtmikroskop kontrolliert und eventuell korrigiert. Fängt die Probe am dünnen Keilende an auszubrechen so ist dies ein Hinweis zu einer Folie mit einer feineren Körnung überzugehen. Die mechanische Probenpräparation wird beendet, wenn der dünnere Probenbereich nahe der Klebefuge eine hellorange bis gelbe Färbung aufweist. Auf die Probe wird nun ein Kupferring mit einem Durchmesser von ca. 3 mm und einem 1 mm Rundloch mit M-Bond 610 aufgeklebt. Der Kleber ist nach etwa einer halben Stunde bei einer Temperatur von 110 °C ausgehärtet. Nun kann die Probe mit dem aufgeklebten Kupferring in Aceton vom Glasstempel gelöst werden.

Die Hauptschritte der Probenpräparation vom Zusammenkleben der Probenstücke bis zum Aufkleben des Kupferringes sind in Abb. 3.5 dargestellt, wobei die Bilder c) bis e) gegenüber den Bildern a) und b) vergrößert dargestellt sind.

Anschließend wird die Probe noch in der Ionenstrahlätzanlage RES 010 von Baltec

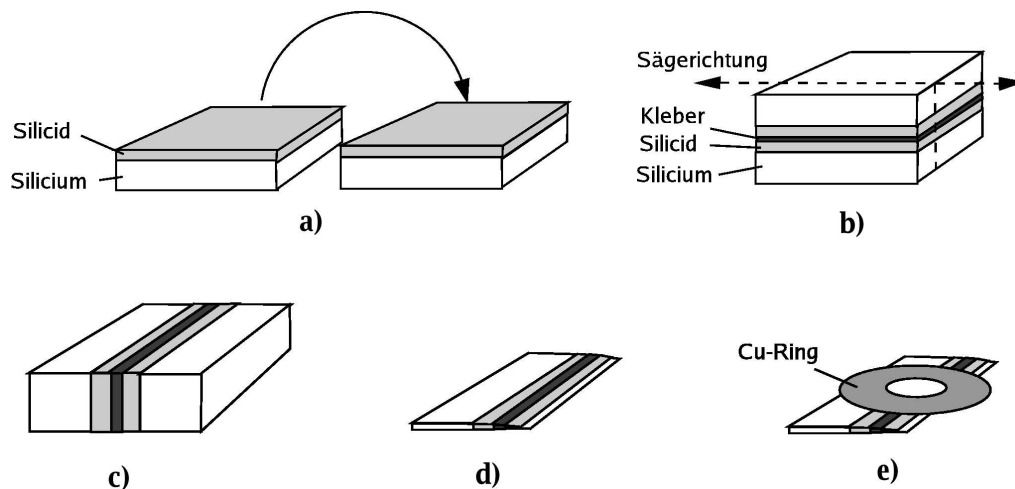


Abbildung 3.5: schematische Darstellung der Hauptschritte der Probenpräparation:

- a) Zusammenkleben mit den Schichtseiten;
  - b) Absägen eines Probenstückes;
  - c) abgesägtes Probenstück;
  - d) fertig geschliffene Probe;
  - e) Probe mit aufgeklebtem Kupferring;
- Bilder c) bis e) sind größer dargestellt als Bilder a) und b)

geätzt, um Elektronentransparenz nahe der Klebefuge zu erreichen. Das Ätzen erfolgt mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen, die unter einem Winkel von etwa  $9^\circ$  auf die Probenoberfläche treffen, bei einer Spannung der Ionenquelle von 3 kV. Der Probenteller pendelt während des Ätzvorganges um  $20^\circ \dots 30^\circ$  zur Einstrahlrichtung der  $\text{Ar}^+$ -Ionen. Vorder- und Rückseite der Probe werden nacheinander geätzt. Der Ätzfortschritt kann während des Ätzvorganges über ein Lichtmikroskop an der Anlage erfolgen. Ist es jedoch unsicher ob bereits über die Klebefuge geätzt wird oder nicht, so muß die Probe ausgebaut werden und kann in einem externen Durchlichtmikroskop genauer untersucht werden. Falls Interferenzmuster deutlich über die Klebefuge reichen, ist davon auszugehen, dass die Probe an diesen Stellen ausreichend dünn für eine Untersuchung im TEM ist und der Ätzvorgang kann beendet werden.

### 3.7.2 Laterale Proben

Bei einer lateralen Probe wird bei Si(001) die Einstrahlrichtung  $[001]\text{Si}$  realisiert. Vom Ausgangsmaterial wird mit Hilfe eines Ultraschallbohrers ein Probenscheibchen mit einem Durchmesser von ca. 3 mm abgetrennt. Dieses Probenstück wird mit der Schichtseite mittels eines Cyanoacrylatklebers auf den Stempel eines Dreibeins geklebt. Anschließend wird analog zur Präparation der Querschnittsproben mit Diamantschleiffolien mit einer Körnung von  $30\text{ }\mu\text{m}$  bis  $0,5\text{ }\mu\text{m}$  geschliffen. Wobei die Probe unter einem flachen Winkel keilförmig geschliffen wird. Der Schleiffvorgang wird beendet, wenn die Probe beginnt transparent zu werden und im Durchlicht-

mikroskop eine rötliche Färbung hat. Auf die fertig geschliffene Probe wird mit M-Bond 610 ein Kupferring geklebt. Nach dem Aushärten des Klebers wird die Probe in Aceton vom Glasstempel gelöst. Um die Probe weiter abzdünnen wird von der Substratseite her mit  $\text{Ar}^+$ -Ionen geätzt. Der Ätzvorgang dauert bei lateralen Proben wegen der größeren Probendicke länger als bei Querschnittsproben. Außerdem erfolgt der Ätzvorgang bei rotierendem Probenhalter, dies soll einen möglichst gleichmäßigen Ätzvorgang gewährleisten. Sobald im Durchlichtmikroskop über einen ausreichend großen Probenbereich Interferenzmuster sichtbar werden wird der Ätzvorgang beendet.

### 3.8 Nachweis der $\text{NiSi}_2$ -Phase durch Elektronenbeugung

#### 3.8.1 A-Typ Orientierung

Wächst  $\text{NiSi}_2$  auf Si epitaktisch mit gleicher Orientierung wie das Substratmaterial, dann wird diese Orientierung als A-Typ bezeichnet.

Die Diamantstruktur von Si ist der  $\text{CaF}_2$ -Struktur von  $\text{NiSi}_2$  sehr ähnlich. Da sich auch die Gitterkonstanten nur geringfügig voneinander unterscheiden (Gitterfehlanpassung  $\Delta a = -0,46\%$  bei RT) wird es im Falle epitaktischen Wachstums von  $\text{NiSi}_2$  mit der A-Typ Orientierung auf Si zu einer Überlagerung der Beugungsreflexe von Si und  $\text{NiSi}_2$  kommen. Sowohl für die Diamantstruktur (Si) als auch für eine kubisch flächenzentrierte Struktur ( $\text{NiSi}_2$ ) können nur Reflexe entstehen, wenn die  $hkl$ -Werte alle gerade oder alle ungerade sind. In allen anderen Fällen wird der Strukturfaktor immer null. Es gibt jedoch auch Unterschiede in den Strukturfaktoren von Si und  $\text{NiSi}_2$ . Bei der Diamantstruktur (Si) wird der Strukturfaktor auch dann null, wenn gilt  $h + k + l = 2n$  und  $n$  eine ungerade Zahl ist, während in diesem Fall der Strukturfaktor einer kubisch flächenzentrierten Struktur ( $\text{NiSi}_2$ ) verschieden von null ist. Dies bedeutet, der 002-Reflex von Si ist verboten, aber der 002-Reflex von  $\text{NiSi}_2$  ist erlaubt.

Bei der Beugung an einer Querschnittsprobe (Einstrahlrichtung  $[110]\text{Si}$ ) kann ein bereits an einer  $\{111\}$ -Ebene gebeugter Elektronenstrahl ein weiteres mal an einer anderen  $\{111\}$ -Ebene gebeugt werden. Geometrisch entspricht dies im Beugungsbild (Abb. 3.6 a)) zum Beispiel folgender Vektoraddition

$$\begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ 2 \end{pmatrix}. \quad (3.14)$$

Durch diese Mehrfachstreuung kann auch bei der Elektronenbeugung an Si der 002-Reflex im Beugungsbild hervorgerufen werden. An einem Querschnittsbeugungsbild ist ein direkter Nachweis der  $\text{NiSi}_2$ -Phase aus diesem Grund nicht möglich.

Bei der Beugung an einer lateralen Probe (Einstrahlrichtung  $[001]\text{Si}$ ) kann der 020-Reflex von Si nicht durch Mehrfachstreuung hervorgerufen werden (Abb. 3.6 b)). Das Erscheinen des 020-Reflexes im Beugungsbild einer lateralen Probe deutet also direkt auf die Anwesenheit der  $\text{NiSi}_2$ -Phase hin.

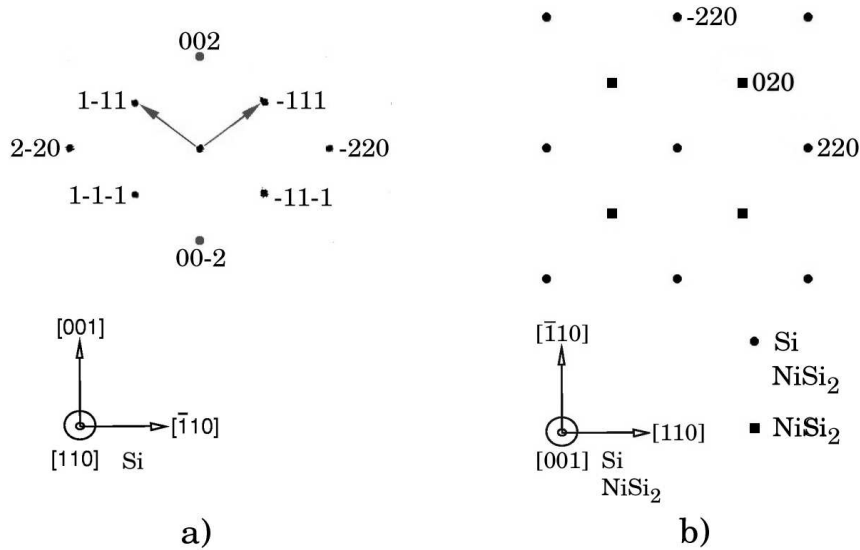


Abbildung 3.6: a) Beugung an einer Querschnittsprobe, der 002-Reflex von Si kann durch Mehrfachstreuung hervorgerufen werden;  
b) Beugung an einer lateralen Probe, der 020-Reflex kann nicht von Si durch Mehrfachstreuung hervorgerufen werden

### 3.8.2 B-Typ Orientierung

Die B-Typ-Orientierung entspricht beim Wachstum von  $\text{NiSi}_2$  auf  $\text{Si}(001)$  der  $180^\circ$ -Rotation des A-Typ um eine  $\text{Si}\{111\}$ -Ebene. Der atomare Übergang von der A-Typ-Orientierung zur B-Typ-Orientierung kann auch durch eine Spiegelung des A-Typ Gitters an der entsprechenden  $\{111\}$ -Ebene beschrieben werden [24]. Diese zuletzt genannte Beschreibungsweise wird in dieser Arbeit benutzt.

Im Beugungsbild einer Querschnittsprobe (Einstrahlrichtung  $[110]\text{Si}$ ) kann der B-Typ durch eine regelmäßige Anordnung von zusätzlichen Beugungsreflexen nachgewiesen werden. Es existieren vier unterschiedliche  $\{111\}$ -Ebenen an denen beim Wachstum von  $\text{NiSi}_2$  auf  $\text{Si}(001)$  ein B-Typ-Zwilling auftreten kann. Allerdings erfüllen für die Einstrahlrichtung  $[110]\text{Si}$  nur die  $(\bar{1}11)$ - und die  $(1\bar{1}1)$ -Ebene die Bragg-Bedingung. B-Typ-Zwillinge die an der  $(111)$ - oder der  $(\bar{1}\bar{1}1)$ -Ebene auftreten, können so nicht nachgewiesen werden.

In Abb. 3.7 sind Beispiele von Beugungsbildern dargestellt, die entstehen können, wenn zusätzlich zu dem Si-Substratmaterial noch B-Typ orientiertes Schichtmaterial durchstrahlt wird (Abb. 3.7 a), c)). Werden sowohl A-Typ als auch B-Typ Bereiche durchstrahlt, dann können durch Mehrfachstreuungen weitere Reflexe im Beugungsbild erscheinen (Abb. 3.7 b)). Treten gleichzeitig unterschiedlich orientierte B-Typ Bereiche auf, dann kann durch Mehrfachstreuungen zwischen diesen B-Typ Bereichen und dem Substratmaterial das in Abb. 3.7 d) dargestellte Beugungsbild entstehen.

In dem Beugungsbild einer lateralen Probe (Einstrahlrichtung  $[001]\text{Si}$ ) kann der B-Typ in der Regel nicht nachgewiesen werden, da sich die Beugungsreflexe vom

A-Typ  $\text{NiSi}_2$  mit den Beugungsreflexen vom B-Typ  $\text{NiSi}_2$  überlagern. Ein Nachweis des B-Typ wäre nur bei einer reinen B-Typ Orientierung ohne Anwesenheit der A-Typ Orientierung möglich.

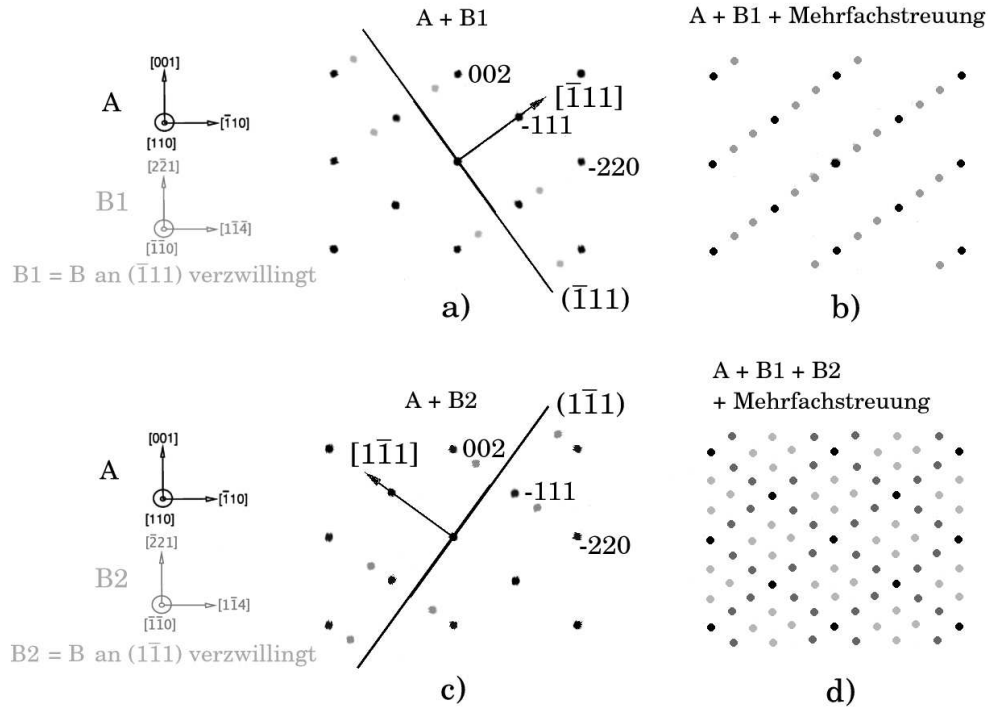


Abbildung 3.7: Simulationen von Si bzw.  $\text{NiSi}_2$  Beugungsbildern, die Reflexe von folgenden Orientierungen enthalten:

- a) A-Typ und B1 (B-Typ an  $(\bar{1}11)$  verzwilligt);
- b) A-Typ, B1 und Mehrfachstreureflexe;
- c) A-Typ und B2 (B-Typ an  $(1\bar{1}1)$  verzwilligt);
- d) A-Typ, B1, B2 und Mehrfachstreureflexe

### 3.8.3 Experimentelle Beugungsbilder

Die folgenden zwei experimentellen Beugungsaufnahmen wurden an Proben aufgenommen, bei denen Ni und Ga gleichzeitig abgeschieden wurden. Es ist davon auszugehen, dass Ga im Atomgitter die Si Plätze einnimmt und sich die ternäre Phase  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bildet. Die Struktur dieser Phase unterscheidet sich nicht von der des  $\text{NiSi}_2$ , so dass mittels Elektronenbeugung die  $\text{NiSi}_2$ -Phase und die  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase nicht unterschieden werden können.

Ein an einer lateralen Probe aufgenommenes Beugungsbild ist in Abb. 3.8 links dargestellt. Rechts neben diesem Beugungsbild befinden sich die simulierten Reflexe von  $[001]\text{Si}$  und  $[001]\text{NiSi}_2$  ( $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ).

Ein experimentell aufgenommenes Querschnittsbeugungsbild eines B-Typ orientierten Schichtbereiches ist in Abb. 3.9 links dargestellt. Rechts neben diesem Beugungs-

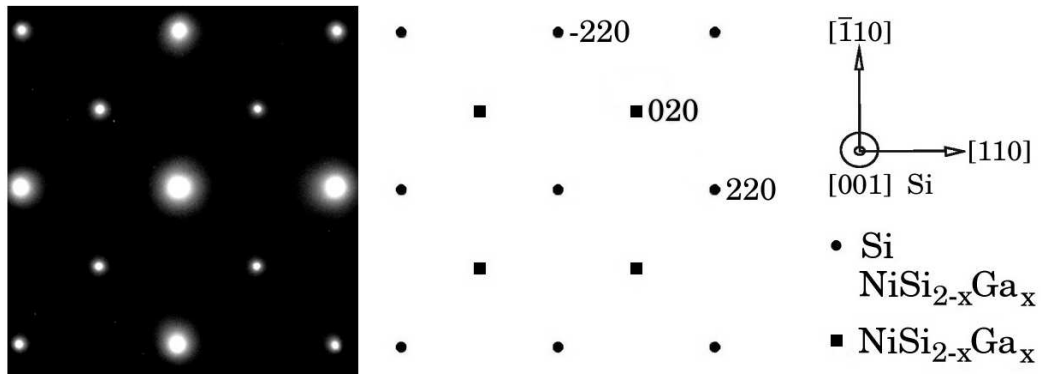


Abbildung 3.8: links: experimentelle Beugungsaufnahme an einer lateralen Probe;  
rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[001]\text{Si}$  und  $[001]\text{NiSi}_2$   
( $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ )

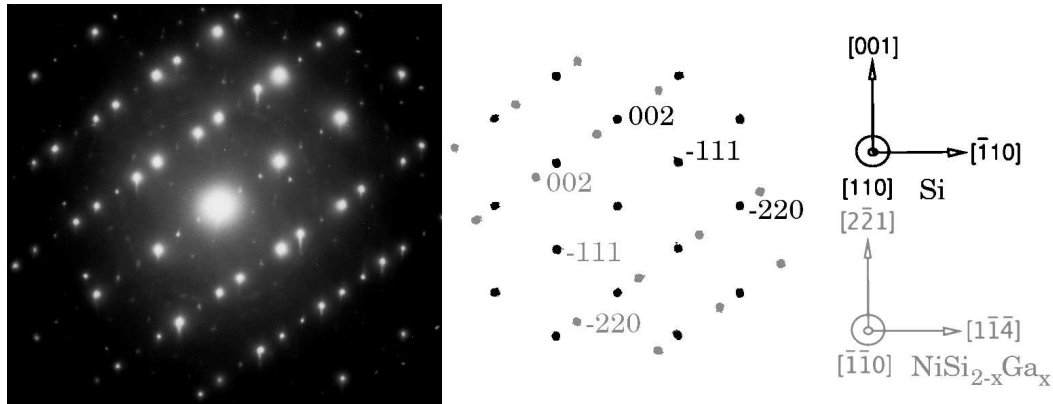


Abbildung 3.9: links: experimentelle Querschnittsbeugungsaufnahme eines B-Typ  
orientierten Bereiches, zusätzlich zu den B-Typ und den Si-Reflexen  
sind Mehrfachstreureflexe vorhanden;  
rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[110]\text{Si}$  und B-Typ orientiertem  
 $\text{NiSi}_2$  ( $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ )

bild befinden sich die simulierten Beugungsreflexe von  $[110]\text{Si}$  und B-Typ orientiertem  $\text{NiSi}_2$  ( $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ). In dem Beugungsbild (Abb. 3.9 links) sind außer den rechts daneben simulierten Reflexen noch Mehrfachstreureflexe erkennbar.



### 3.9 RBS

Die Ergebnisse der TEM-Untersuchungen wurden zusätzlich mit RBS-Messungen verglichen, da diese Informationen von einem größeren Schichtbereich liefern (ca. 1 mm<sup>2</sup>).

Die RBS-Analyse beruht auf der Wechselwirkung hochenergetischer He<sup>+</sup>-Ionen mit den Atomen eines Festkörpers. Die Energie und die Anzahl der unter einem bestimmten Winkel rückgestreuten Ionen lassen Rückschlüsse auf die Elementzusammensetzung und deren Tiefenverteilung in einer Probe zu.

Durch gezielte Wahl des Einfallswinkels kann es bei Einkristallen zur Kanalisierung (Channeling) des Ionenstrahls kommen, dabei laufen die Ionen innerhalb von Kanälen, welche im Kristall durch dicht gepackte atomare Ebenen begrenzt sind. Bei guter Kristallqualität kann in diesem Fall die Zahl rückgestreuter Ionen erheblich sinken. Als Maß für die Kristallqualität dient das Verhältnis der Zahl rückgestreuter Ionen im Falle der Kanalisierung zur Zahl der rückgestreuten Ionen ohne Kanalisierung.

Tritt bei getemperten Proben, in denen sich Ni und Si auf Si(001) befindet, der Channeling-Effekt auf, dann deutet dies auf epitaktisches NiSi<sub>2</sub> mit A-Typ Orientierung hin.

## 4 Probenherstellung

### 4.1 Schichtabscheidung

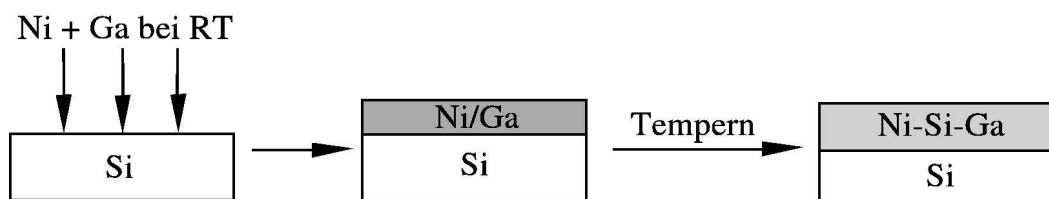


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Schichtherstellung

Die Schichten wurden unter UHV-Bedingungen in einer MBE-Anlage hergestellt. Auf gereinigte Si(001)-Wafer wurde zuerst bei einer Substrattemperatur von 750 °C mittels Elektronenstrahlverdampfung Si abgeschieden. Dadurch entsteht eine homoepitaktische Si-buffer-Schicht, auf welche die eigentliche Schichtabscheidung erfolgt. Nickel wurde durch Elektronenstrahlverdampfung und Gallium durch Verdampfung aus einer Effusionszelle abgeschieden. Es erfolgte eine gleichzeitige Abscheidung (Koabscheidung) von Nickel und Gallium im Verhältnis 1:z bei RT, wobei z den Ga-Anteil während der Abscheidung bezeichnet.

Anschließend erfolgte die Temperung der Proben in einer RTA-Anlage unter Stickstoffatmosphäre. Die Temperatur lag während der Temperung je nach Probe bei 450 °C bis 900 °C, die Temperzeit betrug 30 s.

Es ist davon auszugehen, dass sich nach dem Tempern mit ausreichend hoher Temperatur die ternäre Verbindung  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bildet. Der Ga-Anteil  $x$  in dieser ternären Verbindung kann sich von dem Ga-Anteil  $z$  während der Abscheidung unterscheiden.

In Abb. 4.1 sind diese Herstellungsschritte der Schichten schematisch dargestellt.

## 4.2 Probenpräparation

Untersucht wurden die Probenserien mit einem Gallium-Anteil von  $z = 0,17$  und  $z = 0,28$  vor der Temperung. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick, welche Proben für die Untersuchung im TEM präpariert wurden.

getempert bei	$z = 0,17$		$z = 0,28$	
	Querschnitt	lateral	Querschnitt	lateral
450 °C	x	-	x	x
500 °C	x	x	-	-
600 °C	-	-	x	x
750 °C	x	-	x	x
850 °C	-	-	x	x
900 °C	x	x	-	-

Tabelle 4.1: Für die Untersuchung im TEM präparierte Proben

## 5 Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,17$

### 5.1 Schichtmorphologie

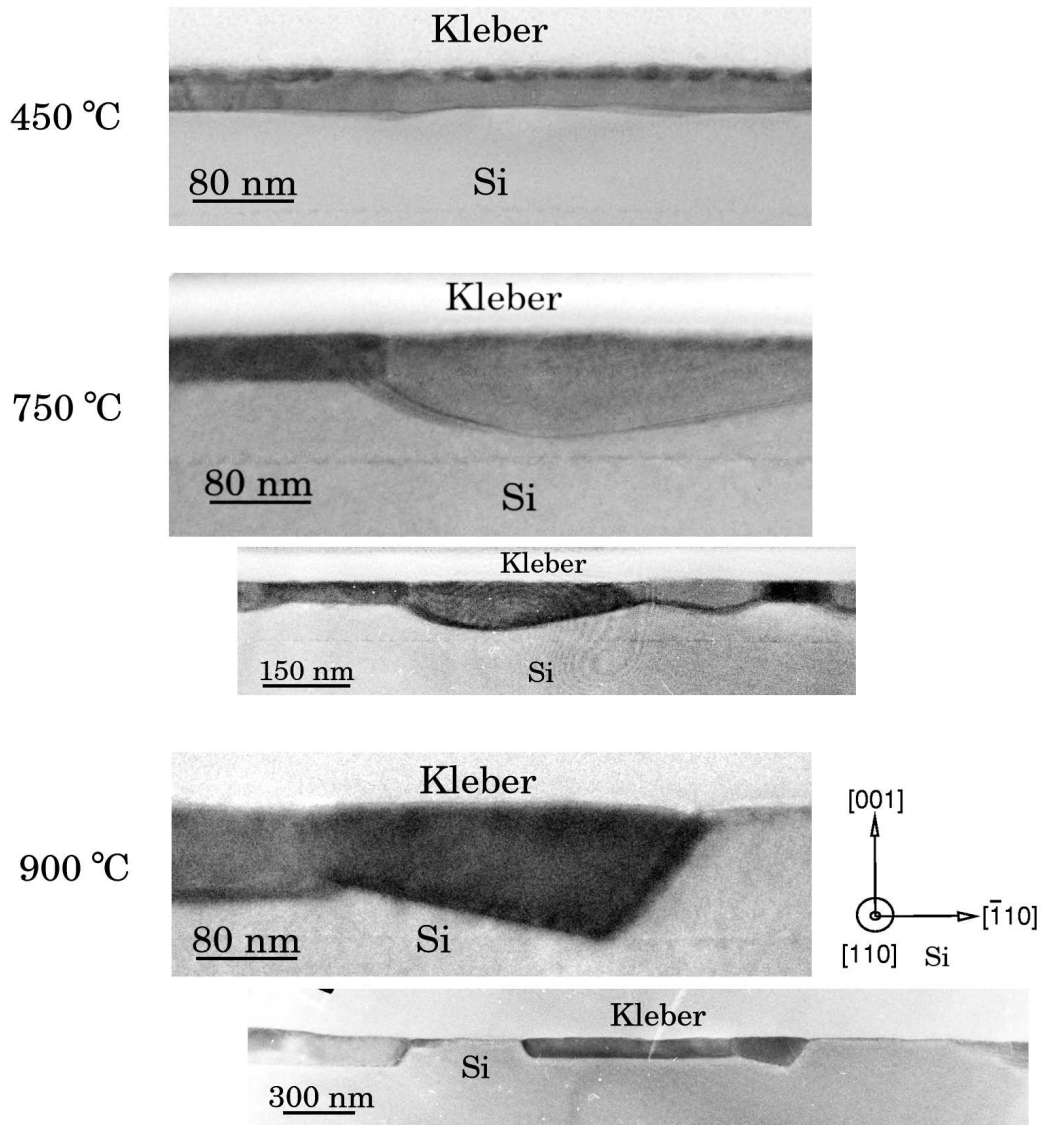


Abbildung 5.1: TEM-Querschnittsaufnahmen, der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben

Die TEM-Querschnittsaufnahmen der Proben mit einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$ , die bei unterschiedlichen Temperaturen getempert wurden, sind in in Abb. 5.1 dargestellt.

Bei einer Tempertemperatur von 450 °C sind 2 Schichten erkennbar. Die Schicht an der Oberfläche sieht dunkler aus als die darunter liegende Schicht. Die gesamte Schichtdicke dieser Probe beträgt (35...40) nm und ändert sich über größere Probenbereiche nur wenig. Mit zunehmender Tempertemperatur kommt es zu stärkeren

Inhomogenitäten der Schichtdicke. Bei einer Tempertemperatur von 750 °C ist nur noch eine Schicht erkennbar, die jedoch aus einzelnen Kristalliten besteht. Weiterhin gibt es beträchtliche Schichtdickenunterschiede, an den dünnsten Schichtstellen beträgt die Dicke etwa 35 nm, an den dicksten etwa 80 nm. Die Schicht der bei 900 °C getemperten Probe ist nicht mehr geschlossen. Die vorhandenen einzelnen Kristallite sind bis zu 110 nm dick.

Die ermittelten Schichtdickenbereiche, der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben, sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst.

Tempertemperatur	Schichtdicke /nm
450 °C	35...40
500 °C	30...50
750 °C	35...80
900 °C	0...110 (einzelne Kristallite)

Tabelle 5.1: Schichtdickenbereiche, der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben

## 5.2 Phasenanalyse

### 5.2.1 Temperung bei 450 °C oder 500 °C

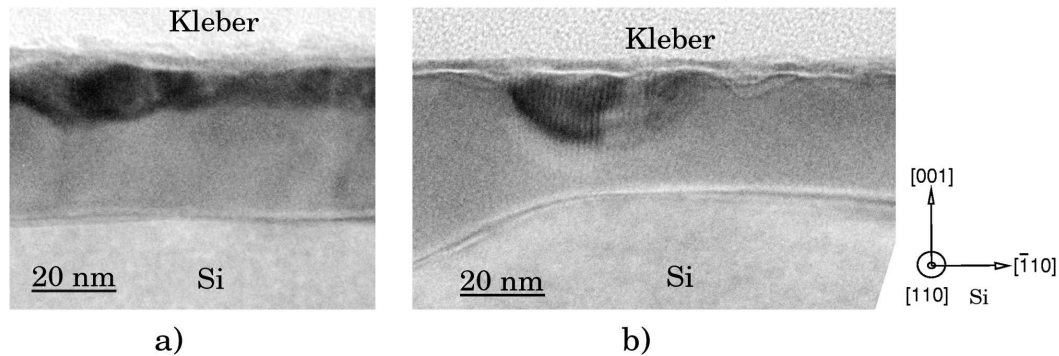


Abbildung 5.2: TEM-Querschnittsaufnahmen, es sind zwei Schichten erkennbar, die Hauptschicht an der Grenzfläche zum Si, die etwas dunkler als Si aussieht und eine deutlich dunkler aussehende Schicht an der Oberfläche  
 a) bei 450 °C getemperte Probe;  
 b) bei 500 °C getemperte Probe

In den TEM-Querschnittsaufnahmen (Abb. 5.2) sind zwei Schichten erkennbar. Die Hauptschicht, die direkt an das Si angrenzt und etwas dunkler als Si aussieht und eine zweite deutlich dunkler aussehende Schicht an der Oberfläche. Diese Oberflächenschicht ist bei einer Tempertemperatur von 450 °C weitestgehend geschlossen (Abb. 5.2 a)). Bei einer Tempertemperatur von 500 °C ist sie nicht mehr geschlossen (Abb. 5.2 b)). Das dunklere Aussehen der Oberflächenschicht deutet auf eine stärkere Streuung der Elektronen durch die Elemente dieses Schichtbereiches hin. Wird diese stärkere Streuung der Elektronen hauptsächlich durch den Massendickenkontrast verursacht, dann bedeutet dies, in der Oberflächenschicht befinden sich Materialien mit größerer Massenzahl und Dichte als in der darunter liegenden Schicht, da sich die Dicke der Probe an der Oberfläche nicht von der Dicke der restlichen Schicht unterscheiden sollte. Ni und Ga weisen gegenüber Si eine größere Massenzahl auf. Dies deutet darauf hin, dass in der Oberflächenschicht Ga und Ni enthalten sein könnten. Ein Nachweis von Ga durch EELS ist allerdings nicht gelungen. Die Ga L-Kante liegt bereits bei einer Energie von 1115 eV [25]. Die Wahrscheinlichkeit der Elektronenanregung nimmt mit zunehmenden Energien der Verlustkanten stark ab. Außerdem ist an der Ga L-Kante die Form des Ga-Verlustpeaks ungünstig, da dieser relativ breit und flach ist. Auch an der Ga M-Kante (103 eV) [25] ist ein Nachweis von Gallium nicht möglich, da es zu einer Überlagerung dieses Ga-Verlustpeaks mit dem Verlustpeak von Si hinter der L-Kante (99 eV) kommt.

Die RBS-Spektren, der bei 450 °C getemperten Probe lassen sich simulieren [26], wenn angenommen wird, dass sich Ni und Si zu gleichen Anteilen in der Schicht befinden, möglicherweise hat sich die NiSi-Phase gebildet. Die Oberfläche sollte sehr galliumreich sein. Bei einer Tempertemperatur von 500 °C lassen sich die Spektren

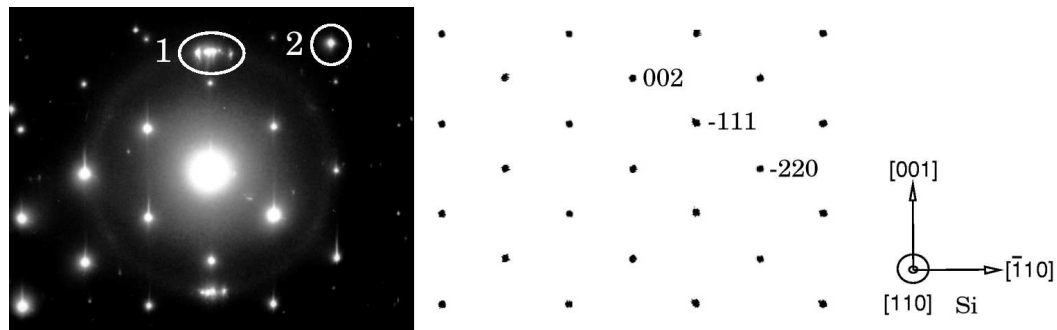


Abbildung 5.3: links: Beugungsaufnahme der bei 500 °C getemperten Probe; von den beiden markierten Reflexen im Beugungsbild wurden Dunkelfeldaufnahmen aufgenommen (Abb. 5.4);  
rechts: Simulation der Beugungsreflexe von [110]Si

simulieren, wenn ein etwas höherer Si- als Ni-Anteil in der Schicht angenommen wird. Dies deutet darauf hin, dass sich außer NiSi bereits etwas  $\text{NiSi}_2$  gebildet hat. Ga sollte wiederum hauptsächlich an der Oberfläche sein.

Im Beugungsmodus gab es einige zusätzliche Reflexe die zum Teil von der Oberflächenschicht verursacht wurden. In Abb. 5.3 ist links das Beugungsbild der bei 500 °C getemperten Probe dargestellt, rechts daneben befinden sich die simulierten Si-Reflexe. Von den markierten Reflexen (Abb. 5.3) wurden Dunkelfeldabbildungen aufgenommen. Bei einer Dunkelfeldaufnahme leuchtet nur der Schichtbereich, der den zur Abbildung genutzten Reflex verursacht. Bei der vom Reflex 1 aufgenom-

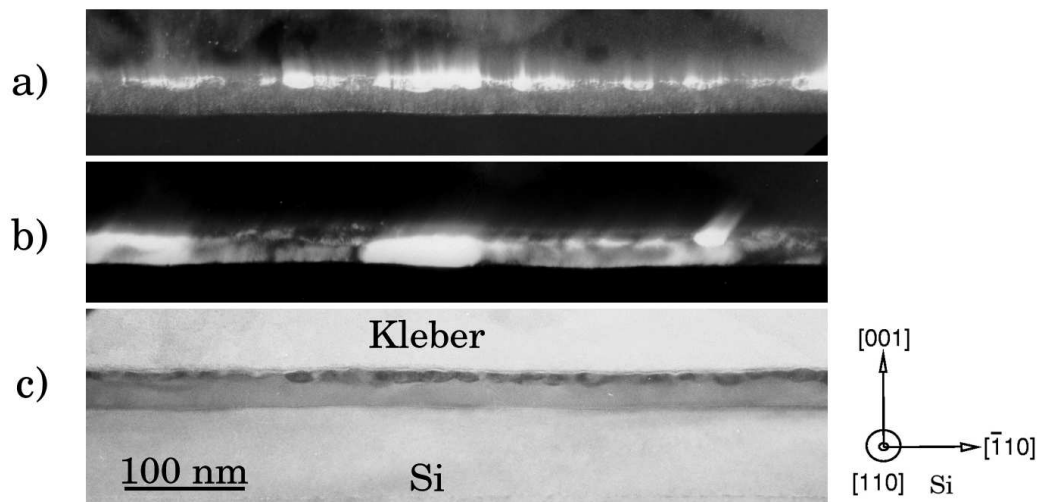


Abbildung 5.4: bei 500 °C getemperte Probe

- a) Dunkelfeldaufnahme von Reflex 1 (Abb. 5.3;
- b) Dunkelfeldaufnahme von Reflex 2 (Abb. 5.3;
- c) Konventionelle Aufnahme

menen Dunkelfeldaufnahme leuchtet die Oberflächenschicht (Abb. 5.4 a)). Das heißt der Reflex 1 (Abb. 5.3) wird von der Oberflächenschicht verursacht. Da die gesamte Oberflächenschicht in der Dunkelfeldabbildung leuchtet ist diese Schicht wahrscheinlich texturiert. Der ermittelte Netzebenenabstand des mit der 1 markierten Reflexes beträgt  $d=0,201$  nm. Eine Eindeutige Identifizierung der Phase in der Oberflächenschicht ist nicht möglich, da es verschiedene Ga-Verbindungen gibt, bei denen Beugungsreflexe an der Stelle des mit der 1 markierten Reflexes liegen. In Tabelle 5.2 sind mögliche Ga-Verbindungen zusammengestellt, die diesen zusätzlichen Beugungsreflex verursacht haben könnten.

Verbindung	Netzebenenabstand $d/\text{nm}$	$hkl$
$\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ [8]	0,203	110
	0,201	012
$\text{Ga}_3\text{Ni}_6\text{Si}$ [8]	0,201	012
	0,198	110
$\text{GaNi}$ [8]	0,204	011
$\text{GaNi}_2$ [27]	0,202	012
	0,200	110
$\text{Ga}$ [27]	0,202	201
	0,199	131

Tabelle 5.2: Für die bei 500 °C getemperten Probe möglichen Ga-Verbindungen der Oberflächenschicht

Es wurde noch eine weitere Dunkelfeldaufnahme von dem mit der 2 markierten Reflex (Abb. 5.3) aufgenommen. Bei dieser Dunkelfeldabbildung (Abb. 5.4 b)) leuchten Teile der unteren Schicht. Der ermittelte Netzebenenabstand der zu diesem zweiten Reflex gehört beträgt  $d=0,137$  nm, und läßt sich NiSi zuordnen. Allerdings unterscheiden sich bei NiSi die Reflexabstände nur wenig voneinander, aus diesem Grund lassen sich diesem Reflex verschiedene  $hkl$ -Werte zuordnen (Tabelle 5.2.1).

Verbindung	Netzebenenabstand $d/\text{nm}$	$hkl$
NiSi	0,138	122
	0,138	213
	0,136	221
	0,136	104
	0,135	312

Tabelle 5.3: Mögliche NiSi-Reflexe die sich dem Reflex 2 (Abb. 5.3) zuordnen lassen



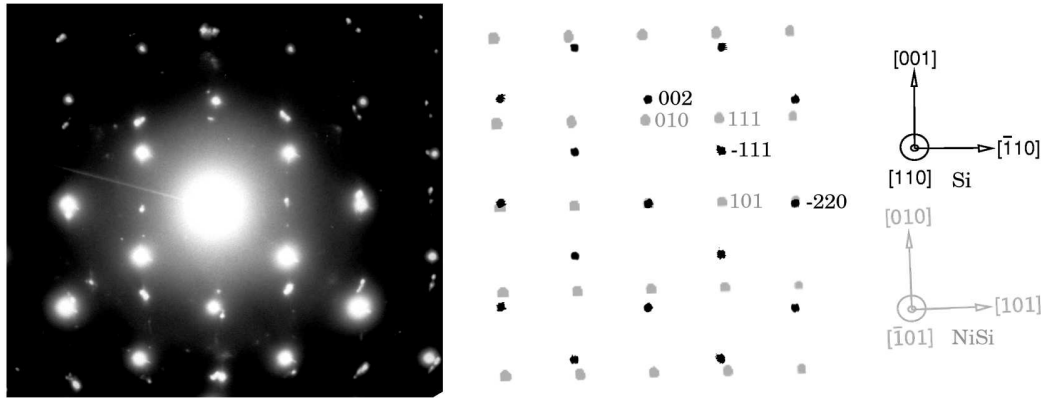


Abbildung 5.5: links: Beugungsaufnahme der bei 500 °C getemperten Probe;  
rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[110]\text{Si}$  und  $[\bar{1}01]\text{NiSi}$

An einer anderen Probenstelle wurde das in Abb. 5.5 links dargestellte Beugungsbild aufgenommen. Es treten hier außer den Si-Reflexen weitere regelmäßige Reflexe auf. Diese zusätzlichen Reflexe lassen sich NiSi mit der Einstrahlrichtung  $[\bar{1}01]\text{NiSi}$  zuordnen. Das simulierte Beugungsbild mit Reflexen von  $[110]\text{Si}$  und  $[\bar{1}01]\text{NiSi}$  ist rechts neben dem Beugungsbild in Abb. 5.5 dargestellt.

Bei Querschnittsbeugungsaufnahmen trägt nur ein sehr kleiner Schichtbereich zur Elektronenbeugung bei. Auch durch die Verwendung einer geringen Vergrößerung oder einer großen Blende läßt sich dieses Problem nicht umgehen, da dann hauptsächlich das Substratmaterial zur Elektronenbeugung beitragen würde, zusätzliche Reflexe des Schichtmaterials wären nicht mehr sichtbar oder hätten eine wesentlich geringere Intensität als die Si-Reflexe. Bei einem lateralen Beugungsbild kann ein wesentlich größerer Schichtbereich zur Elektronenbeugung genutzt werden. Dadurch tragen gleichzeitig viele Kristallite zur Beugung bei. Aus diesem Grund wurden zusätzlich Beugungsuntersuchungen an einer lateralen Probe durchgeführt.

Die laterale Beugungsaufnahme der bei 500 °C getemperten Probe ist in Abb. 5.6 links dargestellt. Rechts neben diesem Beugungsbild befinden sich die simulierten Reflexe von  $[001]\text{Si}$ . In diesem lateralen Beugungsbild sind außer den Si-Reflexen noch Beugungsringe eines polykristallinen Materials erkennbar. Die am deutlichsten sichtbaren Beugungsringe zeigen eine gute Übereinstimmung mit den simulierten Beugungsringen von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  (Abb. 5.6 links). Dies deutet darauf hin, dass sich bereits bei einer Tempertemperatur von 500 °C polykristallines  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  gebildet hat. Allerdings sind in diesem lateralen Beugungsbild auch noch weitere Reflexe sichtbar, die jedoch nicht eindeutig einer bestimmten Phase zugeordnet werden können.

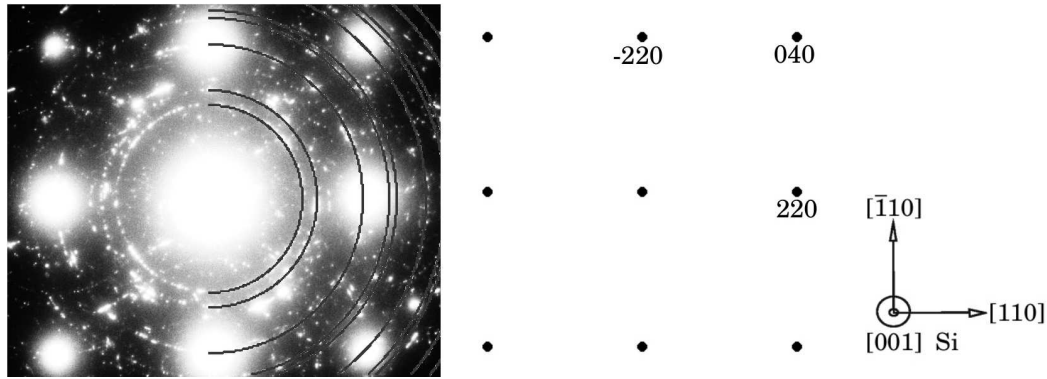


Abbildung 5.6: links: Laterale Beugungsaufnahme der bei 500 °C getemperten Probe mit simulierten Beugungsringen von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ; rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[001]\text{Si}$

### 5.2.2 Temperung bei 750 °C und 900 °C

Bei einer Tempertemperatur von 750 °C lassen sich die RBS-Spektren gut simulieren unter der Annahme, dass sich Ni und Si im Verhältnis 1:2 in der Schicht befinden, möglicherweise hat sich die  $\text{NiSi}_2$ -Phase bereits vollständig gebildet. In der Schicht dürfte Ga homogen verteilt sein, allerdings scheint sich an der Oberfläche etwas mehr Ga als in der restlichen Schicht zu befinden.

Für die bei 750 °C und bei 900 °C getemperten Proben weisen Beugungsuntersuchungen darauf hin, dass sich  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  gebildet hat. Außer der A-Typ und der B-Typ Orientierung (Abb. 3.9) treten noch weitere Orientierungen auf, für die häufig gilt:  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x\{110\} \parallel \text{Si}(001)$ .

Für die bei 750 °C getemperte Probe sind einige dieser Beugungsbilder und die entsprechenden Simulationen der Beugungsreflexe in Abb. 5.7 dargestellt. Bei dieser Tempertemperatur wurde nur eine Querschnittsprobe untersucht, deshalb kann die  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase nicht direkt nachgewiesen werden (Kap. 3.8). Ein indirekter Nachweis ist aber möglich. Die einzelnen Kristallite der Schicht erscheinen wegen des Beugungscontrastes unterschiedlich hell, aber selbst die hellsten Schichtbereiche sehen wegen des zusätzlichen Massendickencontrastes dunkler aus als Si, dies deutet darauf hin, dass sich in der Schicht Elemente mit größerer Massenzahl als Si befinden (Ni, Ga). Da die Schicht außerdem zusätzliche Reflexe verursacht, die zur  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase zugeordnet werden können, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  handelt.

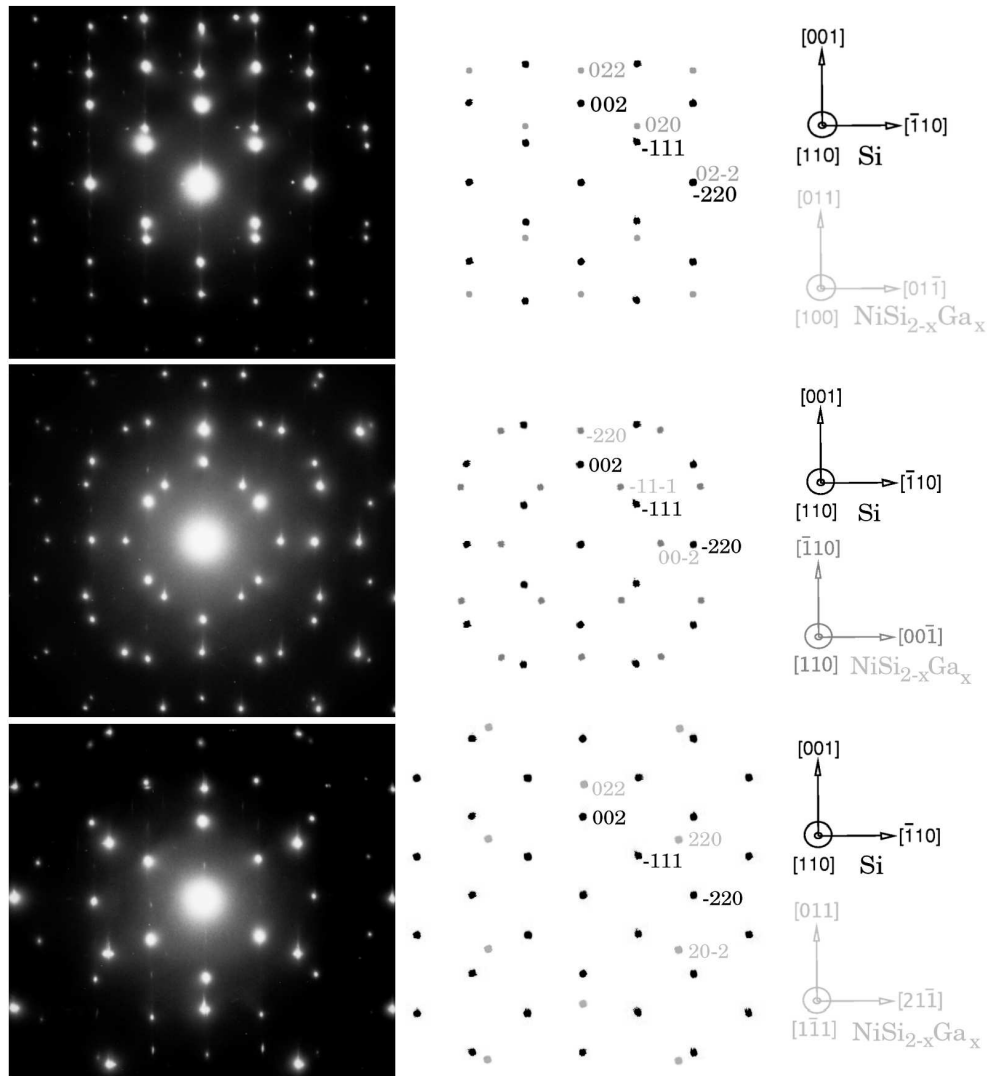


Abbildung 5.7: links: Beugungsaufnahmen von unterschiedlichen Schichtbereichen, der bei 750 °C getemperten Probe, für die gilt:  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x\{110\} \parallel \text{Si}(001)$ ; rechts: Simulationen der entsprechenden Beugungsreflexe

Bei einer Tempertemperatur von 900 °C wurde zusätzlich eine laterale Probe untersucht. Dadurch ist ein direkter Nachweis der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase möglich (Kap. 3.8). Eine laterale Beugungsaufnahme dieser Probe ist in Abb. 5.8 links dargestellt, rechts daneben befinden sich die entsprechenden Simulationen der Beugungsreflexe. Es gibt  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x(001) \parallel \text{Si}(001)$  und mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x(110) \parallel \text{Si}(001)$ , außerdem treten noch Mehrfachstreureflexe auf.

Röntgenuntersuchungen [28] haben ergeben, dass bei den mit 750 °C und mit 900 °C getemperten Proben eine Textur mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x\{110\} \parallel \text{Si}(001)$  vorhanden ist.

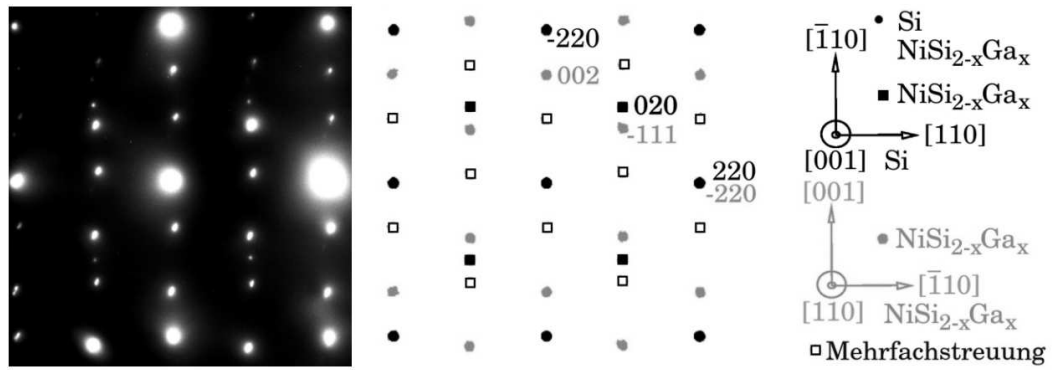


Abbildung 5.8: links: Beugungsaufnahme der bei 900 °C getemperten lateralen Probe;  
 rechts: Simulationen der entsprechenden Beugungsreflexe;  
 es gibt NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> mit NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>(001)  $\parallel$  Si(001) und mit NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>(110)  $\parallel$  Si(001); außerdem treten zusätzlich Mehrfachstreuereflexe auf

### 5.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,17$

Die Schichten der bei einer Temperatur von 450 °C und 500 °C getemperten Proben weisen nur geringe Schichtdickeninhomogenitäten auf. Bei einer Tempertemperatur von 500 °C ist NiSi vorhanden, allerdings kommt es bereits zur Bildung der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase, die bei dieser Probe aber noch nicht abgeschlossen ist. Außerdem liegt bei dieser Tempertemperatur die  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase polykristallin vor. Weiterhin wurde bei den Proben, die bei 450 °C und bei 500 °C getempert wurden, eine Oberflächenschicht beobachtet. RBS-Messungen lassen den Schluß zu, dass die Oberfläche dieser Schichten sehr galliumreich sein sollte. Eine eindeutige Phasenbestimmung dieser Oberflächenschicht mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie war nicht möglich.

Bei einer Tempertemperatur von mindestens 750 °C, ist die Bildung der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase abgeschlossen, die Schichten bestehen aus unterschiedlich orientierten Kristalliten. Außer der A-Typ- und der B-Typ-Orientierung liegt noch eine Textur mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x\{110\} \parallel \text{Si}(001)$  vor. Eine zusätzliche Oberflächenschicht wurde nicht beobachtet. Bei einer Tempertemperatur von 750 °C bilden diese Kristallite eine geschlossene Schicht mit einer welligen Grenzfläche zum Si. Die Schicht der bei 900 °C getemperten Probe ist nicht mehr geschlossen.

## 6 Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,28$

### 6.1 Schichtmorphologie

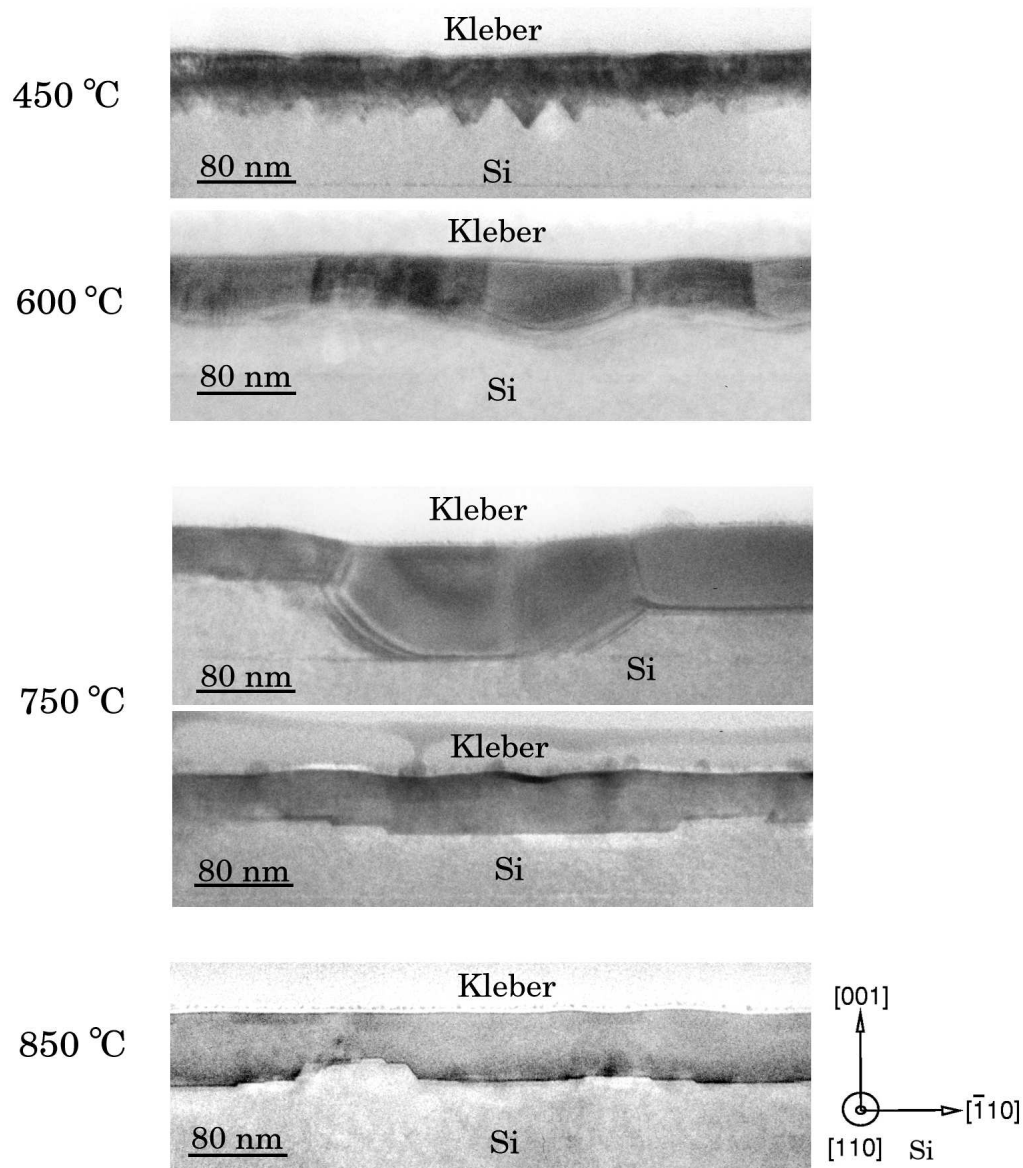


Abbildung 6.1: TEM-Querschnittsaufnahmen der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben

Die TEM-Querschnittsaufnahmen der Proben mit einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  sind in Abb. 6.1 für unterschiedliche Temperaturniveaus dargestellt. Diese Schichten sind, auch nach der Temperung bei einer Temperatur von 850 °C noch geschlossen. Die Inhomogenitäten in den Schichtdicken verändern sich mit zunehmender Temperatur nicht so deutlich wie bei den Proben mit einem Ga-Anteil von  $z = 0,17$

(Abschnitt 5.1). Allerdings ändert sich bei unterschiedlichen Tempertemperaturen die Form der Grenzfläche zum Si.

Bei einer Tempertemperatur von 450 °C bildet die Schicht an der Grenzfläche zum Si pyramidenförmige Gebilde. Diese Pyramiden weisen Grenzflächen entlang der Si{111}-Ebenen auf. Die Bildung von Grenzflächen entlang der Si{111}-Ebenen ist typisch für das Wachstum von  $\text{NiSi}_2$  auf Si(001), dies deutet darauf hin, dass sich bereits epitaktisches  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  gebildet haben könnte. Die Schichtdicke beträgt am Fuß einer solchen Pyramide etwa 35 nm und an der Spitze bis zu 65 nm.

Bei einer Tempertemperatur von 600 °C besteht die Schicht aus einzelnen Kristalliten mit unterschiedlicher Form. Die Grenzfläche zum Si erscheint wellig. Die Schichtdicke beträgt zwischen 40 nm und 65 nm.

Bei einer Tempertemperatur von 750 °C gibt es an einigen Schichtbereichen Kristallite mit unterschiedlichen Formen und an anderen eine glatte Grenzfläche entlang der (001)-Ebene des Siliciums mit einigen Stufen. Die Bildung einer glatten Grenzfläche mit einigen Stufen deutet wiederum auf epitaktisches Wachstum hin. Die Schichtdicke dieser Probe variiert zwischen (35...100) nm.

Die bei 850 °C getemperte Probe weist auf dem gesamten untersuchten Probenbereich eine glatte Grenzfläche entlang der (001)-Ebene des Siliciums auf. Allerdings gibt es Terrassen, die durch Si{111}-Ebenen und die Si(001)-Ebene begrenzt werden. Auf einem Großteil der Schicht beträgt die Dicke (40...60) nm, es sind jedoch auch einzelne größere Terrassen vorhanden, an denen die Schichtdicke bis zu 80 nm beträgt.

Die ermittelten Schichtdickenbereiche der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Tempertemperatur	Schichtdicke /nm
450 °C	35...65
600 °C	40...65
750 °C	35...100
850 °C	35...80

Tabelle 6.1: Schichtdickenbereiche, der bei unterschiedlichen Temperaturen getemperten Proben

## 6.2 Phasenanalyse

### 6.2.1 Temperung bei 450 °C

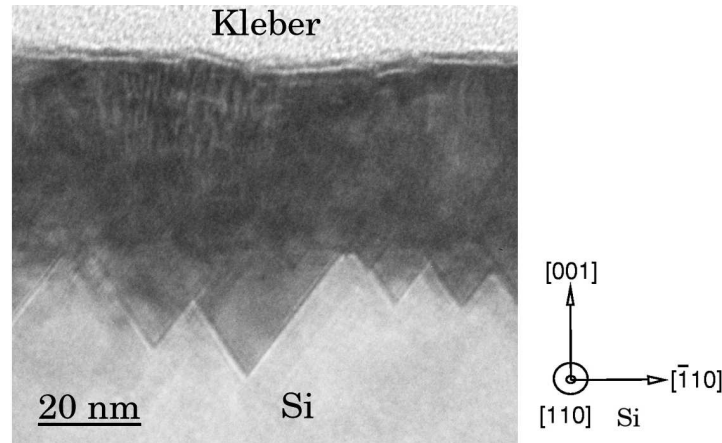


Abbildung 6.2: TEM-Querschnittsaufnahme der bei 450 °C getemperten Probe, die Bildung von Grenzflächen entlang der  $\text{Si}\{111\}$ -Ebenen deutet auf epitaktischem  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  an der Grenzfläche zum Si hin

Die Schicht der bei 450 °C getemperten Probe weist an der Grenzfläche zum Si Facetten entlang der  $\{111\}$ -Ebenen des Si auf (Abb. 6.2). Diese bevorzugte Bildung von Grenzflächen entlang der  $\{111\}$ -Ebenen ist bereits ein Hinweis darauf, dass sich epitaktisches  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  gebildet hat.

RBS-Spektren lassen sich für diese Probe simulieren, unter der Annahme, dass sich im oberen Schichtbereich Ni und Si zu etwa gleichen Anteilen und im unteren Schichtbereich etwa im Verhältnis 1:2 in der Schicht befinden, es könnte sich  $\text{NiSi}$  und an der Grenzfläche zum Si bereits  $\text{NiSi}_2$  gebildet haben. Ein geringer Channeling-Effekt deutet darauf hin, dass A-Typ orientiertes  $\text{NiSi}_2$  vorhanden ist. An der Oberfläche sollte sich mehr Ga als in der restlichen Schicht befinden.

Zuerst wurden Untersuchungen an der Querschnittsprobe durchgeführt, allerdings lassen sich im Querschnittsbeugungsbild die Reflexe von epitaktischem  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  und Si nicht unterscheiden, deshalb wird bei den Untersuchungen an der lateralen Probe auf den  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Nachweis eingegangen. Im Querschnittsbeugungsbild (Abb. 6.3) gibt es einen zusätzlichen Reflex. Von diesem, im Beugungsbild markierten Reflex, wurde eine Dunkelfeldabbildung aufgenommen (Abb. 6.4). Bei dieser Dunkelfeldabbildung leuchtet nur der obere Schichtbereich, dies deutet auf die Existenz von mehreren Schichten hin.

Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,17$  gab es im Querschnittsbeugungsbild, der bei 500 °C getemperten Probe, ebenfalls einen zusätzlichen Reflex, der von der oberen Schicht verursacht wurde (Abschnitt 5.2.1). Zu diesem Reflex ließen sich verschiedene Ga-Verbindungen (Tabelle 5.2) zuordnen, diese lassen sich dem zusätzlichen Reflex in Abb. 6.3 jedoch nicht zuordnen. Der ermittelte Netzebenenabstand für diesen zusätzlichen Reflex beträgt  $d = 0,194$  nm. Möglicherweise könnte dieser Reflex durch  $\text{NiSi}$



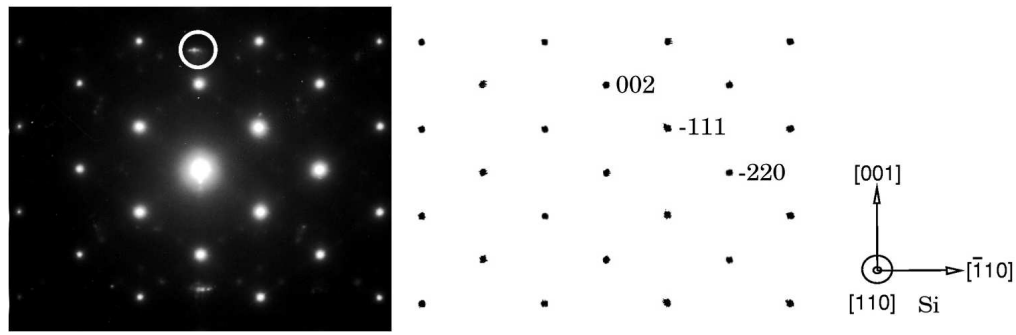


Abbildung 6.3: links: Querschnittsbeugungsaufnahme der bei 450 °C getemperten Probe;  
 rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[110]\text{Si}$ ;  
 von dem im Beugungsbild markierten Reflex wurde eine Dunkelfeldabbildung aufgenommen (Abb. 6.4)

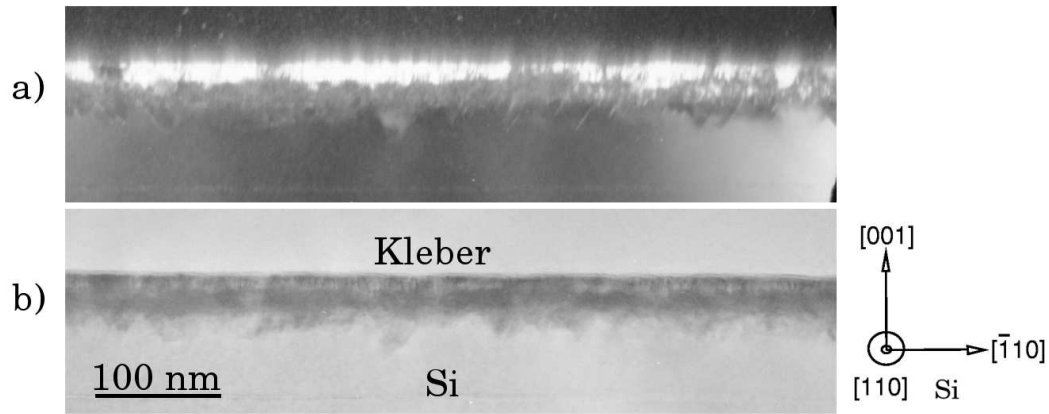


Abbildung 6.4: a) Dunkelfeldaufnahme von markiertem Reflex (Abb. 6.3);  
 b) Konventionelle Aufnahme der Schicht

oder  $\text{NiSi}_2$  hervorgerufen werden (Tabelle 6.2).

Um genauere Informationen über die in dieser Probe vorhandenen Phasen zu erhalten wurden auch Untersuchungen an einer lateralen Probe durchgeführt. Eine laterale Probe liefert allerdings keine Information aus welcher Tiefe das Signal stammt. Beugungsaufnahmen an der lateralen Probe bestätigten die Existenz der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase (Abb. 6.5). Dieses  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  existiert sowohl mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x(001) \parallel \text{Si}(001)$  was auf A-Typ Orientierung hindeutet, als auch polykristallin. Die lateralen Beugungsbilder dieser Probe zeigen allerdings noch weitere Reflexe die durch andere Phasen verursacht werden. Einige dieser Reflexe könnten durch GaNi entstehen (Abb. 6.6).

Verbindung	Netzebenenabstand $d/\text{nm}$	$hkl$
NiSi	0,191	202
	0,192	211
NiSi <sub>2</sub>	0,191	220

Tabelle 6.2: Mögliche Verbindungen die den zusätzlichen Reflex in Abb. 6.3 verursachen könnten

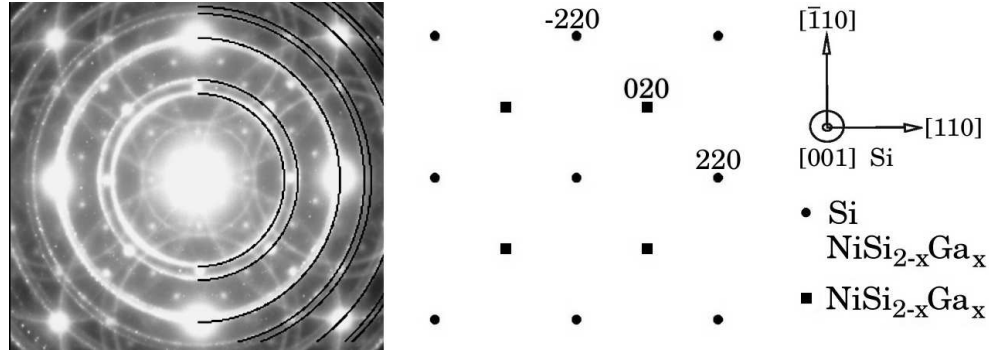


Abbildung 6.5: links: laterale Beugungsaufnahme der bei 450 °C getemperten Probe mit simulierten Beugungsringen von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ; rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[001]\text{Si}$  und  $[001]\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$

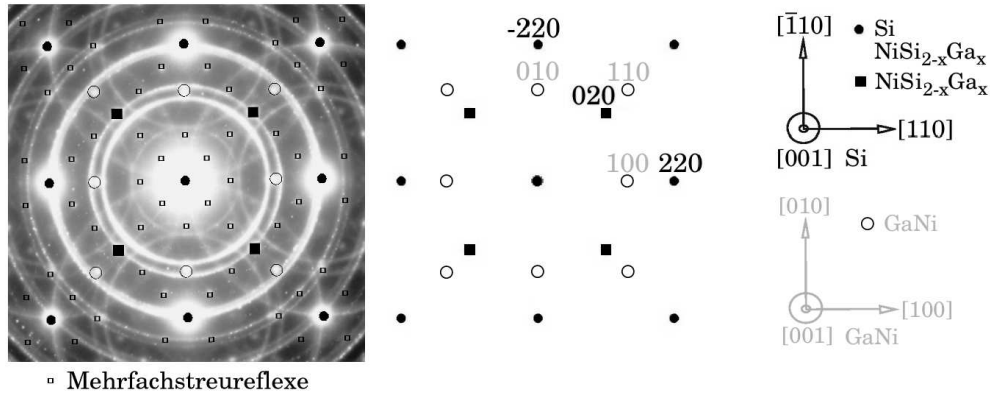


Abbildung 6.6: links: laterale Beugungsaufnahme der bei 450 °C getemperten Probe; rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[001]\text{Si}$  und  $[001]\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  und  $[001]\text{GaNi}$ ; in das Beugungsbild (links) sind auch die simulierten Beugungsreflexe (rechts) eingezeichnet und zusätzlich noch die möglichen Mehrfachstreureflexe die zwischen den GaNi- und den  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Reflexen auftreten können

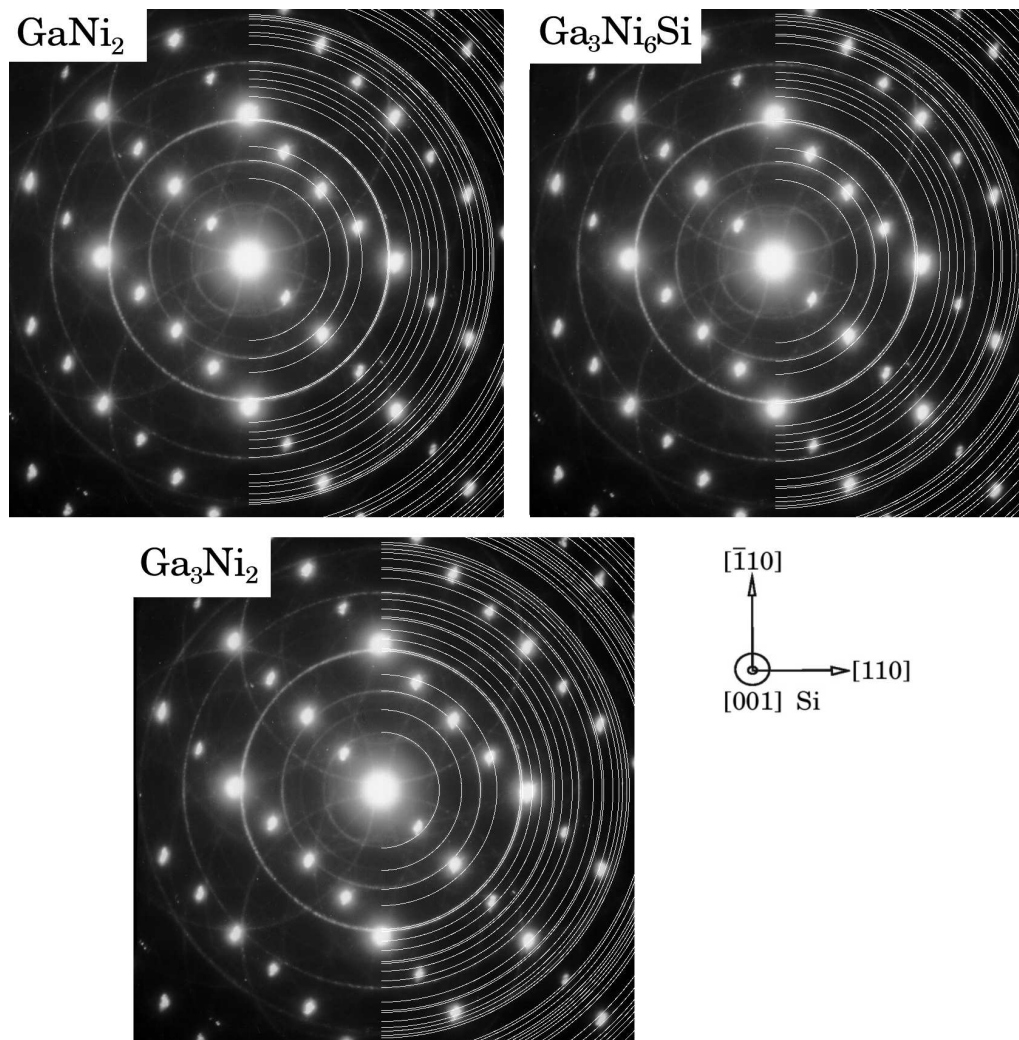


Abbildung 6.7: Laterale Beugungsaufnahme an sehr dünner Probenstelle der bei  $450^\circ\text{C}$  getemperten Probe mit simulierten Beugungsringen von:  
 links oben:  $\text{GaNi}_2$ ;  
 rechts oben:  $\text{Ga}_3\text{Ni}_6\text{Si}$ ;  
 unten:  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ ;  
 die regelmäßigen Reflexe gehören nicht zu Si

An einer anderen dünneren Probenstelle waren weitere regelmäßige Beugungsreflexe und Beugungsringe eines polykristallinen Materials sichtbar (Abb. 6.7). Allerdings sind in diesem Beugungsbild keine Si-Reflexe sichtbar. Bei den Beugungsringen gab es eine gute Übereinstimmung mit simulierten Beugungsringen verschiedener Ga-Verbindungen, die alle in einer hexagonalen Struktur vorliegen. Diese Ga-Verbindungen sind  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ ,  $\text{Ga}_3\text{Ni}_6\text{Si}$  und  $\text{GaNi}_2$ . Allerdings ist bei  $\text{Ga}_3\text{Ni}_6\text{Si}$  und  $\text{GaNi}_2$  der innerste im Beugungsbild sichtbare Ring nicht vorhanden. Die simulierten Beugungsringe dieser drei verschiedenen Ga-Verbindungen sind nicht alle im Beugungsbild sichtbar. Die Auswertung der Intensitäten der Beugungsringe [20] ergab, dass die im Beugungsbild nicht sichtbaren Ringe, die bei  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  aber vorhanden sein

sollten, eine deutlich geringere Intensität besitzen als die sichtbaren. Dies betrifft insbesondere den vierten simulierten Beugungsring (von innen gezählt), der im Beugungsbild nicht sichtbar ist. Bei  $\text{Ga}_3\text{Ni}_6\text{Si}$  und bei  $\text{GaNi}_2$  sind die Intensitäten der Beugungsringe ähnlich wie bei  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$ , allerdings gibt es einen Beugungsring der bei diesen beiden Substanzen eine etwas größere Intensität besitzt, aber im Beugungsbild dennoch nicht sichtbar ist. Deswegen könnte es sich bei dieser polykristallinen Phase um  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  handeln.

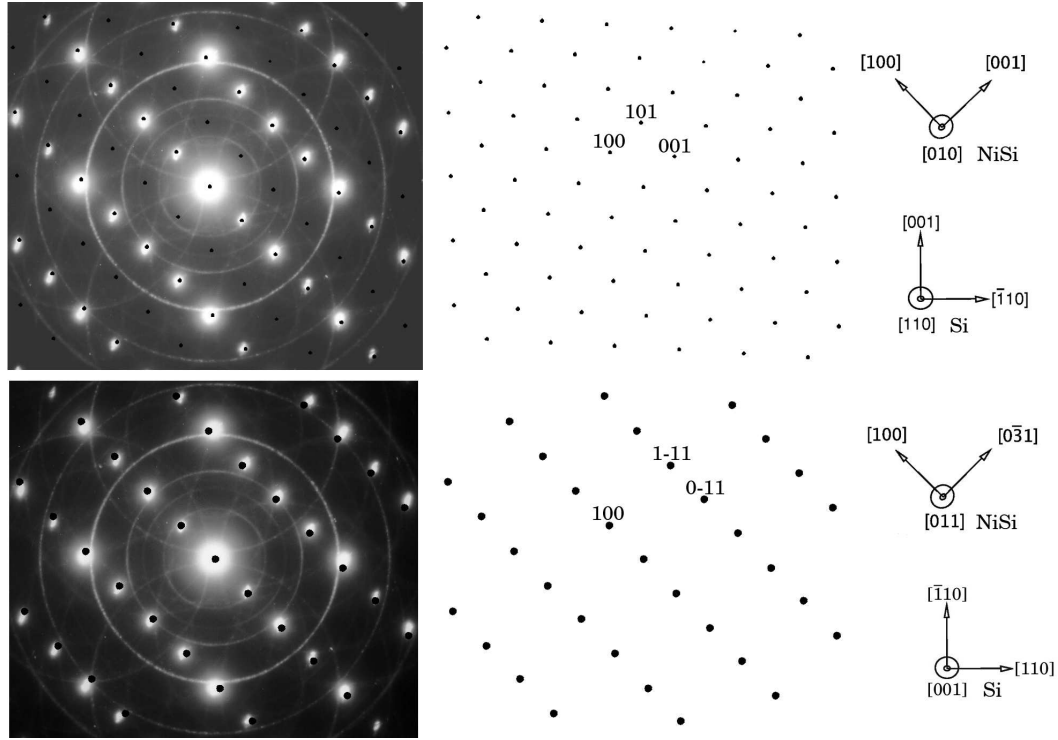


Abbildung 6.8: links: laterale Beugungsaufnahme an sehr dünner Probenstelle der bei  $450^\circ\text{C}$  getemperten Probe, in das Beugungsbild sind zusätzlich noch die rechts daneben simulierten Beugungsreflexe eingezeichnet;  
oben rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[010]\text{NiSi}$ ;  
unten rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[011]\text{NiSi}$

Eine mögliche Phase, zu der sich die regelmäßigen Reflexe zuordnen lassen, ist  $\text{NiSi}$ . Aus der Literatur [29] ist bekannt, dass  $\text{NiSi}$  unter bestimmten Bedingungen auf  $\text{Si}(001)$  texturiert wachsen kann. Es wurde festgestellt, dass häufig die  $\text{NiSi}(010)$ - oder die  $\text{NiSi}(013)$ -Ebene parallel zur  $\text{Si}(001)$ -Ebene ist. Falls gilt  $\text{NiSi}(010) \parallel \text{Si}(001)$ , würden sich jedoch mehr Reflexe ergeben, als in dem Beugungsbild vorhanden sind (Abb. 6.8 oben). Für den Fall, dass gilt  $\text{NiSi}(013) \parallel \text{Si}(001)$  bzw.  $[011]\text{NiSi} \parallel [001]\text{Si}$  (Orthorhombisches Kristallsystem Anhang A.2), würde sich genau die gleiche Reflexanzahl wie im Beugungsbild ergeben (Abb. 6.8 unten). Allerdings gibt es eine kleine Abweichung in den Reflexabständen. In Richtung  $[100]\text{NiSi}$  sind die simulierten Reflexabstände größer als die tatsächlichen Abstände der Beugungsreflexe und in

Richtung  $[0\bar{3}1]\text{NiSi}$  sind die Abstände der simulierten Beugungsreflexe kleiner als die Abstände der Reflexe im Beugungsbild. Eine mögliche Erklärung ist ein verspanntes Kristallgitter von NiSi mit einer etwas vergrößerten Gitterkonstante  $a$  und etwas verkleinerten Gitterkonstanten  $b$  und  $c$ .

### 6.2.2 Temperung bei 600 °C

RBS-Spektren der bei dieser Temperatur getemperten Probe lassen sich unter der Annahme simulieren, dass sich Ni und Si im Verhältnis 1:2 in der Schicht befinden, wahrscheinlich hat sich die  $\text{NiSi}_2$ -Phase vollständig gebildet. Ga sollte in der Schicht homogen verteilt sein. An der Oberfläche könnte sich etwas mehr Ga befinden. Ein geringer Channeling-Effekt deutet darauf hin, dass ein Teil der Schicht A-Typ orientiert ist.

Um Informationen über die Phasen und Orientierungen der Kristallite zu erhalten wurde eine laterale Probe untersucht. Im lateralen Beugungsbild (Abb. 6.9) gibt es sowohl Reflexe der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x(001) \parallel \text{Si}(001)$ , als auch Beugungsringe dieser Phase. Die Reflexe deuten auf A-Typ orientiertes und die Beugungsringe auf polykristallines  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  hin.

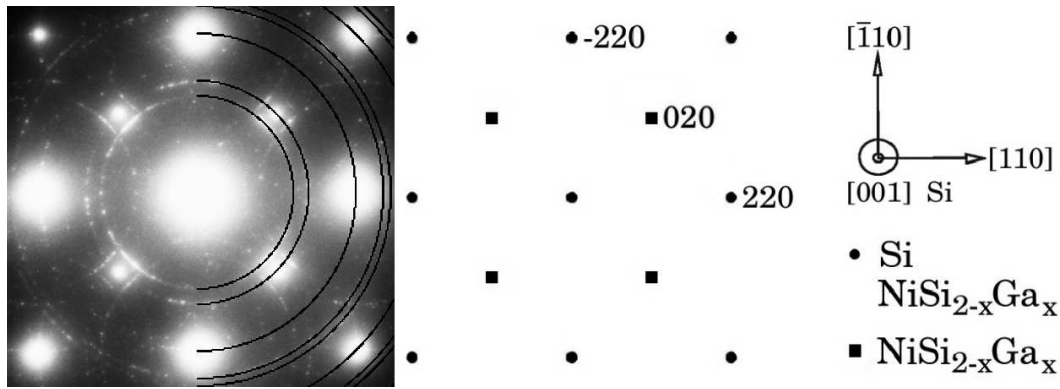


Abbildung 6.9: links: laterale Beugungsaufnahme der bei 600 °C getemperten Probe mit simulierten Beugungsringen von  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ; rechts: Simulation der Beugungsreflexe von  $[001]\text{Si}$  und  $[001]\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$

### 6.2.3 Temperung bei 750 °C

RBS-Messungen ergaben, dass gegenüber der bei 600 °C getemperten Probe ein deutlicherer Channeling-Effekt auftritt, möglicherweise sind größere Schichtbereiche A-Typ orientiert. In der Schicht sollte Ga homogen verteilt sein, allerdings scheint sich an der Oberfläche etwas mehr Ga zu befinden.

Beugungsuntersuchungen ergaben, dass die einzelnen Kristallite unterschiedlich orientiert sind. An den Schichtstellen, an denen eine glatte Grenzfläche zum Si vorhanden

ist, gab es keine zusätzlichen Reflexe im Querschnittsbeugungsbild, dies deutet auf A-Typ Orientierung hin.

Untersuchungen an der lateralen Probe zeigten, dass sich im Beugungsmodus ein ähnliches Bild ergab wie nach der Temperung bei 600 °C (Abb. 6.9). Dies deutet auf polykristallines und auf A-Typ orientiertes  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  hin.

#### 6.2.4 Temperung bei 850 °C

Die RBS-Spektren lassen sich unter der Annahme simulieren, dass sich in der Schicht Ni/Si/Ga im Verhältnis 1/1,72/0,28 befinden, es könnte die ternäre Verbindung  $\text{NiSi}_{1,72}\text{Ga}_{0,28}$  entstanden sein. Der Channeling-Effekt tritt noch deutlicher auf als nach der Temperung bei 750 °C.

Bei Beugungsuntersuchungen an der Querschnittsprobe konnten außer den Si-Reflexen keine zusätzlichen Reflexe gefunden werden, dies deutet auf A-Typ Orientierung hin. Zur Bestätigung ob tatsächlich nur epitaktisches  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  vorhanden ist, wurde auch eine laterale Probe untersucht. Das Beugungsbild dieser lateralen Probe zeigte Reflexe der  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Phase mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x(001) \parallel \text{Si}(001)$ . Da auch im Querschnittsbeugungsbild keine zusätzlichen Reflexe auftraten, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um A-Typ orientiertes  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  handelt.

### 6.3 Zusammenfassung der Ergebnisse bei einem Ga-Anteil von $z=0,28$

Nach der Temperung bei 450 °C gibt es an der Grenzfläche zum Si bereits epitaktisches  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ , dieses bildete bevorzugt Grenzflächen entlang der  $\text{Si}\{111\}$ -Ebenen. Die Untersuchungen an der lateralen Probe ergaben, dass außer dem epitaktischen  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  auch polykristallines  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  vorhanden ist. Weitere zusätzliche Reflexe und Ringe in diesen lateralen Beugungsaufnahmen lassen sich durch drei weitere Phasen erklären. Es könnte  $\text{GaNi}$  mit  $\text{GaNi}(001) \parallel \text{Si}(001)$ , polykristallines  $\text{Ga}_3\text{Ni}_2$  und  $\text{NiSi}$  mit  $\text{NiSi}(013) \parallel \text{Si}(001)$  vorhanden sein.

Die bei 600 °C getemperte Schicht besteht aus  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Kristalliten mit unterschiedlichen Orientierungen. Einige dieser Kristallite wachsen epitaktisch auf Si mit A-Typ Orientierung. Weitere Phasen wurden nicht gefunden.

Nach der Temperung bei 750 °C besteht die Schicht ebenfalls aus unterschiedlich orientierten  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ -Kristalliten. Allerdings gibt es größere zusammenhängende Schichtbereiche, als nach der Temperung bei 600 °C, die A-Typ orientiert sind. Diese A-Typ orientierten Schichtbereiche bildeten bevorzugt Grenzflächen entlang der  $\text{Si}(001)$ -Ebene.

Die bei 850 °C getemperte Schicht besteht aus epitaktischem  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  mit A-Typ Orientierung. Es bildeten sich hauptsächlich Grenzflächen entlang der  $\text{Si}(001)$ -Ebene. RBS-Messungen zufolge ist bei dieser Probe das abgeschiedene Ga vollständig homogen in der Schicht verteilt und es könnte sich  $\text{NiSi}_{1,72}\text{Ga}_{0,28}$  gebildet haben.

## 7 Vergleich von Ni-Si-Ga- mit Ni-Si-Al-Schichten

In den beiden vorherigen Kapiteln wurden die Untersuchungsergebnisse von Ni-Si-Ga-Schichten bei zwei verschieden großen Ga-Anteilen  $z$  beschrieben. Gegenüber den Untersuchungsergebnissen an dünnen Ni-Si-Al-Schichten (Kap. 2.3) [4], [5], gibt es eine Reihe von Gemeinsamkeiten und einige Unterschiede.

In beiden Fällen wird angenommen, dass sich nach dem Tempern als Endphase eine ternäre Verbindung mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$  bzw.  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bildet. Außerdem kommt es zum Absinken der Bildungstemperatur dieser ternären Phase gegenüber der Bildung von  $\text{NiSi}_2$ . Wird dagegen nur Ni auf Si(001) abgeschieden, dann bildet sich  $\text{NiSi}_2$  bei einer Tempertemperatur von ca. 700 °C. Bei der gleichzeitigen Abscheidung von Ni und Al bzw. Ni und Ga sinkt die Bildungstemperatur der ternären Phase ( $\text{NiSi}_{2-x}\text{Al}_x$  bzw.  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$ ) bei einem Al-Anteil im Verhältnis zum Ni von  $z = 0,20$  bzw. bei einem Ga-Anteil im Verhältnis zum Ni von  $z = 0,17$  oder  $z = 0,28$  auf unter 500 °C.

Sowohl Al als auch Ga haben einen Einfluß auf die Schichtmorphologie nach der Temperung. Allerdings ist dieser Einfluß von Al noch deutlicher als der von Ga. Ohne Al oder Ga sind die Schichten ab einer Tempertemperatur von 700 °C nicht mehr geschlossen. Es bilden sich bevorzugt  $\text{NiSi}_2/\text{Si}(001)$  Grenzflächen entlang der Si{111}-Ebenen. Bereits bei geringen Al-Konzentrationen ( $z = 0,06$ ) sind die Schichten auch nach dem Tempern bei 900 °C noch geschlossen. Auch die Grenzflächenrauigkeit sinkt bis zu einem Al-Anteil von  $z = 0,20$  stark ab. Es bilden sich bevorzugt Grenzflächen entlang der Si(001)-Ebene.

Bei einer Ga-Konzentration von  $z = 0,17$  ist die Schicht der bei 750 °C getemperten Probe zwar geschlossen, aber die Grenzfläche zum Si ist sehr wellig. Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  ist die Schicht auch nach dem Tempern bei 850 °C noch geschlossen. Bei dieser Probe ist die Si(001)-Ebene die bevorzugte Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat. Es sind jedoch auch einige Terrassen mit einer Höhe von 35 nm vorhanden, bei einer Schichtdicke neben einer solchen Terrasse von 45 nm. Diese Terrassen weisen Grenzflächen entlang der Si{111}-Ebenen und der Si(001)-Ebene auf.

Unterschiede gibt es in den beobachteten Orientierungen. Wird nur Ni auf Si(001) abgeschieden, dann bildet sich nach dem Tempern  $\text{NiSi}_2$  sowohl mit A-Typ als auch mit B-Typ Orientierung. Bei allen Proben mit Al bildete sich bevorzugt die A-Typ Orientierung.

Bei den Ga-Proben bildete sich häufig polykristallines  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x$  bzw. eine Textur mit  $\text{NiSi}_{2-x}\text{Ga}_x\{110\} \parallel \text{Si}(001)$ . Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  und einer Tempertemperatur von 850 °C wurde nur die A-Typ Orientierung gefunden.

Einige dieser Ergebnisse sind in Tabelle 7.1 gegenübergestellt.



Abscheidung auf Si(001)	Nachweis der NiSi <sub>2</sub> -Phase ab	Schicht geschlossen (nach Temperung bei $\geq 850$ °C)	bevorzugte Orientierung (nach Temperung bei $\geq 850$ °C)
Ni	700 °C	nein	A-Typ, B-Typ
Ni:Al=1:0,20	500 °C	ja	A-Typ
Ni:Ga=1:0,17	500 °C	nein	Textur NiSi <sub>2-x</sub> Ga <sub>x</sub> {110}    Si(001)
Ni:Ga=1:0,28	450 °C	ja	A-Typ

Tabelle 7.1: Vergleich von TEM-Untersuchungsergebnissen bei Abscheidung von Ni, bei gleichzeitiger Abscheidung von Ni und Al und bei gleichzeitiger Abscheidung von Ni und Ga auf Si(001)

## 8 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der Einfluß von Gallium auf die Bildung dünner Nickelsilicidschichten an zwei ausgewählten Probenserien untersucht. Die Herstellung der Proben erfolgte in einer MBE-Anlage, dafür wurden gleichzeitig Ni und Ga bei RT abgeschieden. Anschließend wurden die Proben in einer RTA-Anlage unter Stickstoffatmosphäre bei Temperaturen zwischen 450 °C und 900 °C getempert, wobei die Temperzeit 30 s betrug. Einige ausgewählte Proben wurden für die Untersuchung im TEM präpariert, es interessierte vor allem die Schichtmorphologie und die entstandenen Phasen.

Wird nur Ni auf Si(001) abgeschieden, dann bildet sich bei einer Tempertemperatur von 700 °C NiSi<sub>2</sub>. Wird gleichzeitig Ni und Ga abgeschieden, dann bildet sich die NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>-Phase bereits bei niedrigeren Temperaturen. Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,17$  sinkt die Bildungstemperatur dieser ternären Phase auf unter 500 °C und bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  auf unter 450 °C.

Nach der Temperung bei 450 °C oder 500 °C hat sich die NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>-Phase noch nicht vollständig gebildet und es werden noch einige weitere Phasen beobachtet. Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,17$  und Temperung der Probe bei 450 °C oder 500 °C, bildete sich eine Ga-haltige Oberflächenschicht. Die genaue Zusammensetzung dieser Oberflächenschicht konnte allerdings nicht geklärt werden. Bei einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  haben sich nach der Temperung bei 450 °C viele verschiedene Phasen gebildet. Außer epitaktischen und polykristallinen NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub> könnte epitaktisches GaNi, polykristallines Ga<sub>3</sub>Ni<sub>2</sub> und NiSi mit NiSi(013)  $\parallel$  Si(001) vorhanden sein.

Nach der Temperung bei höheren Temperaturen (750 °C) hat sich die NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>-Phase vollständig ausgebildet. Allerdings gibt es außer dem A-Typ weitere Orientierungen, häufig mit NiSi<sub>2-x</sub>Ga<sub>x</sub>{110}  $\parallel$  Si(001).

Bei der Probe mit einem Ga-Anteil von  $z = 0,28$  wurde nach der Temperung bei 850 °C keine weitere Orientierung als der A-Typ gefunden. Es bildeten sich bevorzugt Grenzflächen entlang der Si(001)-Ebene. Jedoch gibt es an einigen Stellen Terrassen, die begrenzt werden durch Si{111}-Ebenen und die Si(001)-Ebene. Die Schicht dieser Probe ist aber geschlossen, während bei der alleinigen Abscheidung von Ni auf Si(001) nach der Temperung bei 700 °C keine geschlossene Schicht existiert. Allerdings lassen sich bei der Abscheidung von Ni und Al im Verhältnis 1:0,20 noch glattere Schichten herstellen.

In weiteren Untersuchungen könnte festgestellt werden, ob eine Anpassung des Kristallgitters der ternären Verbindung an das Kristallgitter des Si erreicht werden konnte. Weiterhin könnte überprüft werden, da angenommen wird, dass Ga im Atomgitter die Plätze von Si einnimmt, ob sich durch gleichzeitige Abscheidung von Ni und Si im Verhältnis 1:0,28 und anschließender Temperung bei 850 °C eine ähnliche Schichtqualität erzielen läßt, wie bei der gleichzeitigen Abscheidung von Ni und Ga im Verhältnis 1:0,28.

## A Kristallographie

### A.1 Einführung

Eine allgemeine Einführung in die Kristallographie gibt Borchardt-Ott [30]. In [31] sind die in der elektronenmikroskopischen Praxis wichtigen Formeln zur Berechnung von Winkeln, Richtungen und Netzebenenabständen zusammengefasst.

Durch die Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  wird eine Elementarzelle aufgespannt. Diese Elementarzelle kann durch die Angabe von 6 Gitterparametern, den Gitterkonstanten  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und den Winkeln  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , beschrieben werden.

Gitterkonstanten	Winkel zwischen den Vektoren
$ \vec{a}  = a$	$\vec{a} \wedge \vec{b} = \gamma$
$ \vec{b}  = b$	$\vec{a} \wedge \vec{c} = \beta$
$ \vec{c}  = c$	$\vec{b} \wedge \vec{c} = \alpha$

### A.2 Orthorhombisches Kristallsystem

Speziell im Orthorhombischen Kristallsystem gilt für die 6 Gitterparameter:

$$a \neq b \neq c, \quad (\text{A.1})$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ. \quad (\text{A.2})$$

Der Netzebenenabstand  $d$  lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}. \quad (\text{A.3})$$

Nur im kubischen Kristallsystem hat die Normale der Ebene ( $hkl$ ) die Richtung  $[hkl]$ . Im allgemeinen unterscheiden sich jedoch die Indizes der Normalenrichtung  $[uvw]$  von den Indizes der dazugehörigen Ebene ( $hkl$ ). Im orthorhombischen Kristallsystem gilt:

$$\frac{u}{h} \cdot a^2 = \frac{v}{k} \cdot b^2 = \frac{w}{l} \cdot c^2 \quad (\text{A.4})$$

Der Winkel  $\phi$  zwischen den Ebenen ( $h_1k_1l_1$ ) und ( $h_2k_2l_2$ ) lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\cos \phi = \frac{\frac{1}{a^2}h_1h_2 + \frac{1}{b^2}k_1k_2 + \frac{1}{c^2}l_1l_2}{\left[\left(\frac{1}{a^2}h_1^2 + \frac{1}{b^2}k_1^2 + \frac{1}{c^2}l_1^2\right)\left(\frac{1}{a^2}h_2^2 + \frac{1}{b^2}k_2^2 + \frac{1}{c^2}l_2^2\right)\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{A.5})$$

Der Winkel  $\rho$  zwischen den Richtungen  $[u_1v_1w_1]$  und  $[u_2v_2w_2]$  kann mit folgender Gleichung ermittelt werden:

$$\cos \rho = \frac{a^2u_1u_2 + b^2v_1v_2 + c^2w_1w_2}{\left[(a^2u_1^2 + b^2v_1^2 + c^2w_1^2)(a^2u_2^2 + b^2v_2^2 + c^2w_2^2)\right]^{\frac{1}{2}}}. \quad (\text{A.6})$$

## Literatur

- [1] ALLENSTEIN, F. ; BUDZINSKI, L. ; HIRSCH, D. ; MOGILATENKO, A. ; BEDDIES, G.: Influence of Al on the growth of NiSi<sub>2</sub> on Si(001). In: *Microelectronic Engineering* (2005)
- [2] TUNG, R. T. ; GIBSON, J. M. ; POATE, J. M.: Formation of Ultrathin Single-Crystal Silicide Films on Si: Surface and Interfacial Stabilization of Si-NiSi<sub>2</sub> Epitaxial Structures. In: *Physical Review Letters* 50 (1983), Nr. 6, S. 429–432
- [3] RICHTER, K. W.: NiSi<sub>1.74</sub>Al<sub>0.26</sub> and NiSi<sub>1.83</sub>Ga<sub>0.17</sub>: Two materials with perfect lattice match to Si. In: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003), Nr. 3, S. 497–499
- [4] BUDZINSKI, L.: *Untersuchung des Einflusses von Aluminium auf die Bildung von Nickelsilicidschichten*, Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2004
- [5] HIRSCH, D.: *Elektronenmikroskopie zum Wachstum von Siliciden*, Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2005
- [6] HADAMOVSKY, H.-F.: *Werkstoffe der Halbleitertechnik*. Leipzig : VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1985
- [7] TEODORESCU, V. ; NISTOR, L. ; BENDER, H. ; STEEGEN, A. ; LAUWERS, A. ; MAEX, K. ; LANDUYT, J. V.: In situ transmission electron microscopy study of Ni silicide phases formed on (001) Si active lines. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), Nr. 1, S. 167–174
- [8] VILLARS, P.: *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. Ohio : American Soc. for Metals, 1996
- [9] WU, M. F. ; WACHTER, J. D. ; BAVEL, A.-M. V.: Structural characterization of ion-beam synthesized NiSi<sub>2</sub> layers. In: *J. Appl. Phys.* 78 (1995), Nr. 3, S. 1707–1712
- [10] MAEX, K.: *Properties of Metal Silicides*. London : INSPEC, the Institution of Electrical Engineers, 1995
- [11] WEISSMANTEL, C.: *Grundlagen der Festkörperphysik*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1979
- [12] SULLIVAN, J. P. ; TUNG, R. T. ; SCHREY, F.: Control of interfacial morphology: NiSi<sub>2</sub>/Si(100). In: *J. Appl. Phys.* 72 (1992), Nr. 2, S. 478–489
- [13] RICHTER, K. W. ; IPSER, H.: The Al-Ni-Si phase diagram between 0 and 33.3 at.% Ni. In: *Intermetallics* 11 (2003), S. 101–109
- [14] RICHTER, K. W.: *unpublished*

- [15] HESSE, D. ; WERNER, P. ; MATTHEIS, R. ; HEIDENREICH, J.: Interfacial Reaction Barriers during Thin-Film Solid-State Reactions: The Crystallographic Origin of Kinetic Barriers at the NiSi<sub>2</sub>/Si(111) Interface. In: *Appl. Phys. A* 57 (1993), S. 415–425
- [16] BETHGE, H.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. Berlin : VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1982
- [17] WILLIAMS, D. B.: *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Material Science*. New York : Plenum Press, 1996
- [18] REIMER, L.: *Transmission Electron Microscopy*. Berlin : Springer-Verlag, 1997
- [19] ALEXANDER, H.: *Physikalische Grundlagen der Elektronenmikroskopie*. Stuttgart : B. G. Teubner, 1997
- [20] SCHULZE, S.: *Beug.* TU-Chemnitz,
- [21] *CaRIne Crystallography*. <http://www.esm-software.com/carine>
- [22] SCHULZE, S.: *Praktikumsanleitung, Elektronen-Energieverlustspektroskopie (EELS)*. <http://www-user.tu-chemnitz.de/~schulze/EMLPraktika.html>. – Online-Ressource
- [23] KLEPEIS, S. J. ; BENEDICT, J. P. ; ANDERSON, R. M.: Specimen Preparation for TEM of Materials. In: *Mat. Res. Soc. Symposium Proceedings* 115 (1987), S. 179
- [24] FALKE, M.: *Elektronenmikroskopische Untersuchung der Bildung von CoSi<sub>2</sub>-Schichten auf Si(001)*, Technische Universität Chemnitz, Dissertation, 1999
- [25] AHN, C. C. ; KRIVANEK, O. L.: *EELS Atlas*. Warrendale : Gatan, Inc
- [26] ALLENSTEIN, F.: *persönliche Mitteilung*. TU-Chemnitz,
- [27] SMITHELLS, C. J. ; BRANDES, E. A.: *Smithells Metals Reference Book*. Oxford : Butterworth-Heinemann Ltd, 1992
- [28] MILDNER, M.: *Komplexe Röntgendiffraktometrie an Dünnschichtsystemen*, Technische Universität Chemnitz, Diplomarbeit, 2005
- [29] DETAVERNIER, C. ; LAVOIE, C.: Influence of Pt addition on the texture of NiSi on Si(001). In: *applied physics letters* 84 (2004), Nr. 18, S. 3549–3551
- [30] BORCHARDT-OTT, W.: *Kristallographie*. Berlin : Springer Verlag, 1993
- [31] EDINGTON, J. W.: *Practical Electron Microscopy in Material Science*. New York : Van Nostrand Reinhold Company, 1976

## Danksagung

Ich danke allen die mich beim Anfertigen dieser Arbeit unterstützt haben.  
Insbesondere sind dies

Prof. Dr. Hans-Jürgen Hinneberg  
Dr. Gunter Beddies  
Dr. Anna Mogilatenko  
Dr. Steffen Schulze  
Frank Allenstein  
Beate Mainz  
Elke Weise  
Dimitri Hirsch

## Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit, dass ich diese Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe.

Andreas Schubert